O R S A Y

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

C h a h i d M O U S T A P H A

SUJET : Etude des isomérisations et fragmentations des ions $[C_6H_5\text{-}C_nH_{2n-1}O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5\text{-}C_nH_{n+1}O]^{+\cdot}$ de faible énergie interne en phase gazeuse par spectrométrie de masse .

Soutenue le 22 Octobre 1982 devant la Commission d'examen

MM. FETIZON Marcel Président

POISSON Jean

AUDIER Henri-Edouard

LONGEVIALLE Pierre

MORIZUR Jean-Pierre

O R S A Y

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

T H E S E

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

p a r

C h a h i d M O U S T A P H A

SUJET : Etude des isomérisations et fragmentations des ions $[C_6H_5\text{-}C_nH_{2n-1}O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5\text{-}C_nH_{n+1}O]^{+\cdot}$ de faible énergie interne en phase gazeuse par spectrométrie de masse .

Soutenue le 22 Octobre 1982 devant la Commission d'examen

MM. FETIZON Marcel Président

POISSON Jean

AUDIER Henri-Edouard

LONGEVIALLE Pierre

MORIZUR Jean-Pierre

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

A ma femme,

A mes enfants,

En témoignage de toute mon affection .

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Organique de l'Ecole Polytechnique sous la direction de Monsieur le Professeur M. FETIZON . Qu'il me soit permis de lui exprimer mon respect et ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour avoir accepté la présidence du jury de cette thèse .

Que Monsieur le Professeur J. POISSON et Messieurs P. LONGEVIALLE et J. P. MORIZUR, Maîtres de Recherche au C.N.R.S., veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail .

J'exprime toute ma reconnaissance à H. E. AUDIER, Maître de Recherche du C.N.R.S. à l'Ecole Polytechnique pour son apport précieux tant dans le domaine de la spectrométrie de masse que dans la rédaction de cette thèse .

Mes remerciements les plus sincères vont également au Docteur A. MILLIET pour l'aide importante qu'elle m'a apportée .

J'exprime également ma gratitude à J. P. DENHEZ avec qui la collaboration a été fructueuse et à J. C. TABET qui nous a gracieusement communiqué certains résultats expérimentaux non encore publiés concernant les éthylène-acétals .

Je remercie très vivement Madame I. BESSON d'avoir dactylographié ce mémoire avec tant de soin et de patience .

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire pour l'amabilité dont ils ont fait preuve à mon égard .

TABLE des MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - Isomérisation et fragmentation des ions $[C_6H_5\text{-}C_2H_3O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$ 11

Introduction 13

CHAPITRE I - FRAGMENTATION DES COMPOSES CARBONYLES 15

1 - Aldéhydes et cétones α-phénylés 15

2 - Aldéhydes et cétones β-phénylés 18

3 - Aldéhyde γ-phénylé 19

4 - Données thermodynamiques 21

CHAPITRE II - ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES PAR TRANSFERT DE GROUPE PHENYLE 25

1 - Preuves de l'isomérisation 25

2 - Mécanisme de transposition 28

3 - Profil réactionnel 32

CHAPITRE III - ISOMERISATION DES ALCOOLS EN PHENYL-3 PROPANAL ; ECHANGES D'HYDROGENES 35

1 - Vitesses différentielles des échanges d'hydrogènes avant rupture 37

2 - Modes d'échanges 38

2.1 Mécanismes assurant les échanges des hydrogènes portés par les carbones de la chaîne 38

2.2 Mécanismes assurant l'échange de l'hydrogène hydroxylique 40

2.3 Mécanismes assurant l'échange des hydrogènes du cycle aromatique 40

CHAPITRE IV - ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES EN PHENYL-1 CETONES 43

1 - Nature de l'ion m/z 105 dans les alcools éthyléniques 43

2 - Mécanisme de formation de l'ion $[C_6H_5CO]^+$ 44

CHAPITRE V - ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES EN INDANOLS-1 ; FRAGMENTATION DE L'INDANOL-1 49

1 - Fragmentation de l'indanol-1 : données expérimentales 49

2 - Fragmentation de l'indanol-1 : tentative d'interprétation 53

2.1 Perte de CO 53

2.2 Perte d'HCO 54

2.3 Perte d'H_2O 57

2.4 Isomérisation en phényl-1 propène-2 ol-1 59

3 - Isomérisation des alcools 15 et 18 en indanol-1 19 60

CHAPITRE VI - OUVERTURE REVERSIBLE DE L'INDANOL-2 EN FORME ALDEHYDIQUE 65

1 - Données expérimentales 65

2 - Mécanismes d'ouverture, d'échange et de rupture 72

CHAPITRE VII - ISOMERISATION DES ENOLS 77

1 - Etude de l'ion $[C_6H_5C_2H_3O]^{+\cdot}$ 5 79

2 - Etude de l'ion $[C_6H_5C_3H_5O]^{+\cdot}$ 16 80

3 - Etude de l'ion $[C_6H_5C_3H_5O]^{+\cdot}$ 21 81

CHAPITRE VIII - OUVERTURE DES CYCLES EPOXYDIQUES 83

Bibliographie 87

DEUXIEME PARTIE - Isomérisation et fragmentation des ions $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$ 89

CHAPITRE I - FRAGMENTATION DES DERIVES CARBONYLES 95

1 - Rupture simple de la phényl-1 méthyl-2 propanone 1 95

2 - Isomérisation de la butyrophénone 2 96

3 - Composés carbonylés phénylés en β 102

4 - Composés carbonylés phénylés en γ et en δ 104

CHAPITRE II - MODE D'ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES PHENYLES ISOMERES ET DES METHYL-1 INDANOLS-1 107

1 - Pluralisme des modes d'isomérisation 109

2 - Origine et nature des ions formés 111

3 - Isomérisation des alcools éthyléniques : mécanismes proposés 115

3.1 Etude du phényl-1 butène-2 ol 115

3.2 Fragmentation du phényl-1 méthyl-2 propène-2 ol 9 116

3.3 Fragmentation du phényl-3 méthyl-3 propène-2 ol 15 118

3.4 Isomérisation par transfert de phényle 119

4 - Etude du méthyl-3 indanol-1 17 119

Conclusion 122

Bibliographie 127

TROISIEME PARTIE - Le réarrangement "cyclohexane, méthyl-cyclopentane" (alcools, éthers et amines cycliques) . Isomérisation des ions $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$, $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$ et $[CH_3\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$ 129

CHAPITRE I - CARACTERE GENERAL DE LA TRANSPOSITION "CYCLOHEXANE-METHYL CYCLOPENTANE" 135

1 - Des spectres MIKE et des largeurs de pics identiques 135

2 - Un "passage" par des "formes ouvertes" 136

3 - Des rôles différents de la fonction dans le mécanisme de réarrangement 137

CHAPITRE II - ISOMERISATION DES AMINES, ETHERS ET ETHYLENE-ACETALS CYCLIQUES 141

1 - Parallélisme du comportement des amines, des éthers et des éthylène-acétals 141

2 - Etude expérimentale : le cas des éthylène-acétals 143

3 - Profil réactionnel 155

CHAPITRE III - ISOMERISATION DES METHYL-1 CYCLANOLS, DES ENOLS ET CETONES ISOMERES 161

1 - Comparaison des spectres MIKE des cétones, alcools et énols isomères 162

2 - Echanges d'hydrogènes 163

3 - Mécanismes d'isomérisation et de rupture 165

4 - Profil réactionnel 169

CHAPITRE IV - ISOMERISATION DES PHENYL-1 CYCLANOLS $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$ ET $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$, DES ENOLS ET CETONES ISOMERES 177

1 - Fragmentation des phényl-1 cétones et des phényl-1 cyclobutanols après isomérisation en formes intermédiaires communes 179

2 - Isomérisation en ions énols des phényl-1 cyclanols 186

3 - Isomérisation des ions phényl-1 cyclanols en ions phényl-1 cétones 192

4 - Isomérisation des alcools éthyléniques et échanges d'hydrogènes dans les ions $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$: un mode supplémentaire de transposition ? 196

Bibliographie 203

QUATRIEME PARTIE - Isomérisation des ions fragments m/z 133 $[C_6H_5\text{-}C_3H_4O]^{+\cdot}$ 205

CHAPITRE I - ISOMERISATION DES IONS $[C_6H_5\text{-}C_3H_4O]^{+\cdot}$: DONNEES EXPERIMENTALES 209

1 - Mode de production des ions 209

2 - Comparaison des spectres MIKE et CA 210

3 - Etude des composés marqués 216

CHAPITRE II - ETUDE DES IONS $[M\text{-}Cl]^+$ PROVENANT DE LA FRAGMENTATION DES CHLORURES D'ACIDE PHENYLES 219

1 - Données expérimentales 220

2 - Interprétation 221

CHAPITRE III - PROPOSITIONS DE MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE RUPTURE 223

1 - Réactions de rupture 223

2 - Réactions d'isomérisation 226

B i b l i o g r a p h i e 229

C o n c l u s i o n 230

CINQUIEME PARTIE - Partie expérimentale 233

1 - Mesures 235

2 - Préparation des différents composés 239

3 - Méthode générale de synthèse des phényl-1 alcools α-β insaturés 241

4 - Méthode générale de synthèse des phényl-1, alkyl-2 cétones 242

5 - Méthyl-3 indanol-1 244

6 - Méthyl-2 indanol-1 245

7 - Méthode générale de marquage des cétones en position α 245

8 - Méthode générale de synthèse des composés ayant un groupe C_6D_5 246

9 - Cyclohexanone-2,2,6,6,d_4 246

10 - Méthyl-2 cyclopentylamine-2,5,5,d_3 247

11 - Méthylcyclohexyl-éther-2,2,6,6,d_4 247

12 - Méthyl (d_3) cyclohexyléther 248

B i b l i o g r a p h i e 249

P u b l i c a t i o n s 250

INTRODUCTION

Les méthodes d'étude des ions métastables s'adressent à des ions dont le temps de vie est de l'ordre de 10^{-5} s . Par balayages combinés, elles peuvent être utilisées sur des spectromètres à deux champs d'une quelconque géométrie . C'est la technique "MIKE" parfaitement adaptée à l'appareil VG ZAB.2F (à géométrie dite "inversée") qui a été utilisée dans ce travail .

Les ions étudiés par ces méthodes ayant des énergies internes relativement faibles, les fragmentations sont le plus souvent déterminées par des facteurs thermodynamiques et se prêtent donc à une étude plus rationnelle .

Le progrès dans la détermination de ΔH_f de molécules, d'ions dans la mesure des énergies d'ionisation ou d'apparition, le développement des méthodes de calcul ont conduit à une bonne connaissance des valeurs énergétiques des états initiaux, des états finals et parfois de certains états intermédiaires .

Toutefois la réaction thermodynamiquement la plus favorable est très souvent l'isomérisation, soit par ouverture ou fermeture de cycle, soit par transfert d'un hydrogène, d'un groupe alcoylé, phénylé ou hydroxylé .

Or les énergies requises pour de tels processus sont mal connues . Certes la chimie des solutions fournit des indications quantitatives, quant aux valeurs correspondant aux transferts 1-2, 1-3, 1-4, ... 1-n d'un hydrogène ou d'un méthyle sur un carbocation . De même, la chimie radicalaire donne un certain nombre de valeurs quant aux transfert 1-2, 1-3, ... 1-n d'un hydrogène sur un radical . Mais ces données ne peuvent être utilisées que dans des cas limites : quand la charge ou le radical peut être parfaitement localisé dans l'entité étudiée .

Malheureusement, le plus souvent la charge dans un ion est délocalisée

et les lois connues en chimie ne sont plus opératoires . C'est la raison pour laquelle les spectres des ions métastables - de faible énergie interne - sont étudiés depuis quelques années d'une manière aussi systématique que les spectres à 70 eV entre les années soixante et soixante quinze .

La plupart de ces études portent sur les séries aliphatiques dans la mesure où les données thermodynamiques sont mieux connues et les calculs plus accessibles .

Ce travail est, au contraire, centré sur des composés phényl-1, méthyl-1 cyclanols et leurs isomères phénylés moins étudiés . Le mode de présentation de ce travail est un choix délibéré . Ce travail aurait certes gagné beaucoup en clarté apparente en le réduisant à quelques chapitres relatifs à un nombre limité de composés bien étudiés pour lesquels de nombreux dérivés marqués étaient disponibles . Des conclusions simples, peu contestables du moins dans l'immédiat, auraient pu être tirées des données expérimentales . Ce fut du reste là notre première démarche .

Malheureusement, chaque fois que nous avons voulu vérifier une hypothèse simple - apparamment basée sur de nombreuses données expérimentales ou composés marqués - par l'étude d'autres isomères ou des homologues inférieurs ou supérieurs la "vérité" nous est apparue moins simple, plus contradictoire et pas toujours généralisable .

Exposer ces difficultés, ces incertitudes, ces contradictions à côté de résultats plus affirmés, plus sûrs, plus complets nous a semblé plus honnête . Ainsi nous avons étudié :

- dans la première partie, les isomérisations et les fragmentations des ions $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$ isomères du phényl-1 cyclopropanol,
- dans la deuxième partie, les isomérisations des ions $[C_6H_5\text{-}C_4H_9O]^{+\cdot}$ isomères du phényl-1 cyclobutanol,

- dans la troisième partie, les isomérisations et les fragmentations des ions $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$ isomères des phényl-1 cyclopentanol et phényl-1 cyclohexanol,
- dans la quatrième partie, l'isomérisation des ions fragments $[C_6H_5\text{-}C_3H_4O]^{+\cdot}$.

ISOMERISATION DES IONS EN SPECTROMETRIE DE MASSE

G E N E R A L I T E S

La spectrométrie de masse et les processus de fragmentation ont fait l'objet de nombreux ouvrages (1) (2) (3) . Un bref rappel relatif aux réactions d'isomérisation sera effectué ci-après .

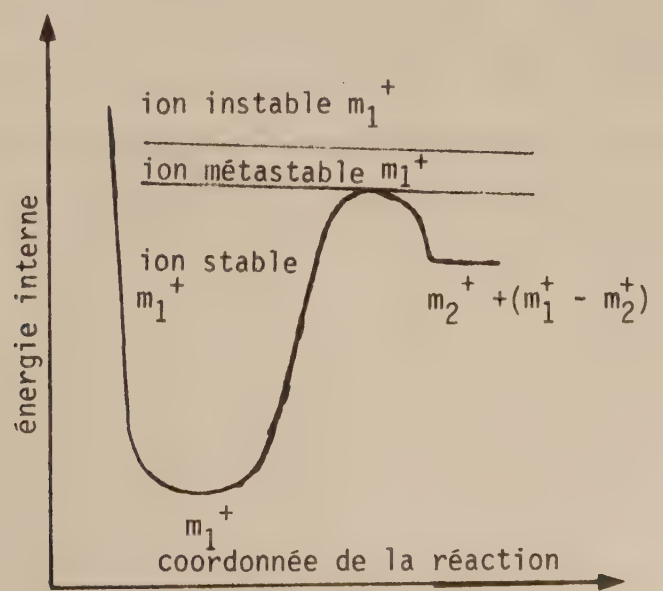
1 - IONS INSTABLES, IONS METASTABLES, IONS STABLES

Pour un appareil donné on peut distinguer les ions suivant leur temps de vie et donc leur énergie interne .

a/ Les ions instables ont une énergie interne suffisante pour se fragmenter dans la source ($\sim 10^{-6}$ s) .

b/ Les ions métastables ont une énergie moindre mais suffisante pour se décomposer durant "le trajet" entre la source et le collecteur .

c/ Les ions stables ne se décomposent pas spontanément mais peuvent être étudiés par collision . En première approximation, leur énergie interne est inférieure à l'énergie critique de la rupture thermodynamiquement la plus favorable .



2 - COMPETITION ENTRE RUPTURE ET ISOMERISATION

La compétition entre une réaction de rupture et une réaction d'isomérisation dépend des facteurs thermodynamiques et entropiques caractérisant chaque réaction et de l'énergie interne de l'ion .

Toutefois, moins les ions ont d'énergie interne, plus les facteurs thermodynamiques ont d'importance .

A faible énergie interne la compétition est donc le plus souvent conditionnée par les valeurs relatives des énergies nécessaires à l'isomérisation et à la rupture . Plusieurs cas "limites" peuvent être distingués :

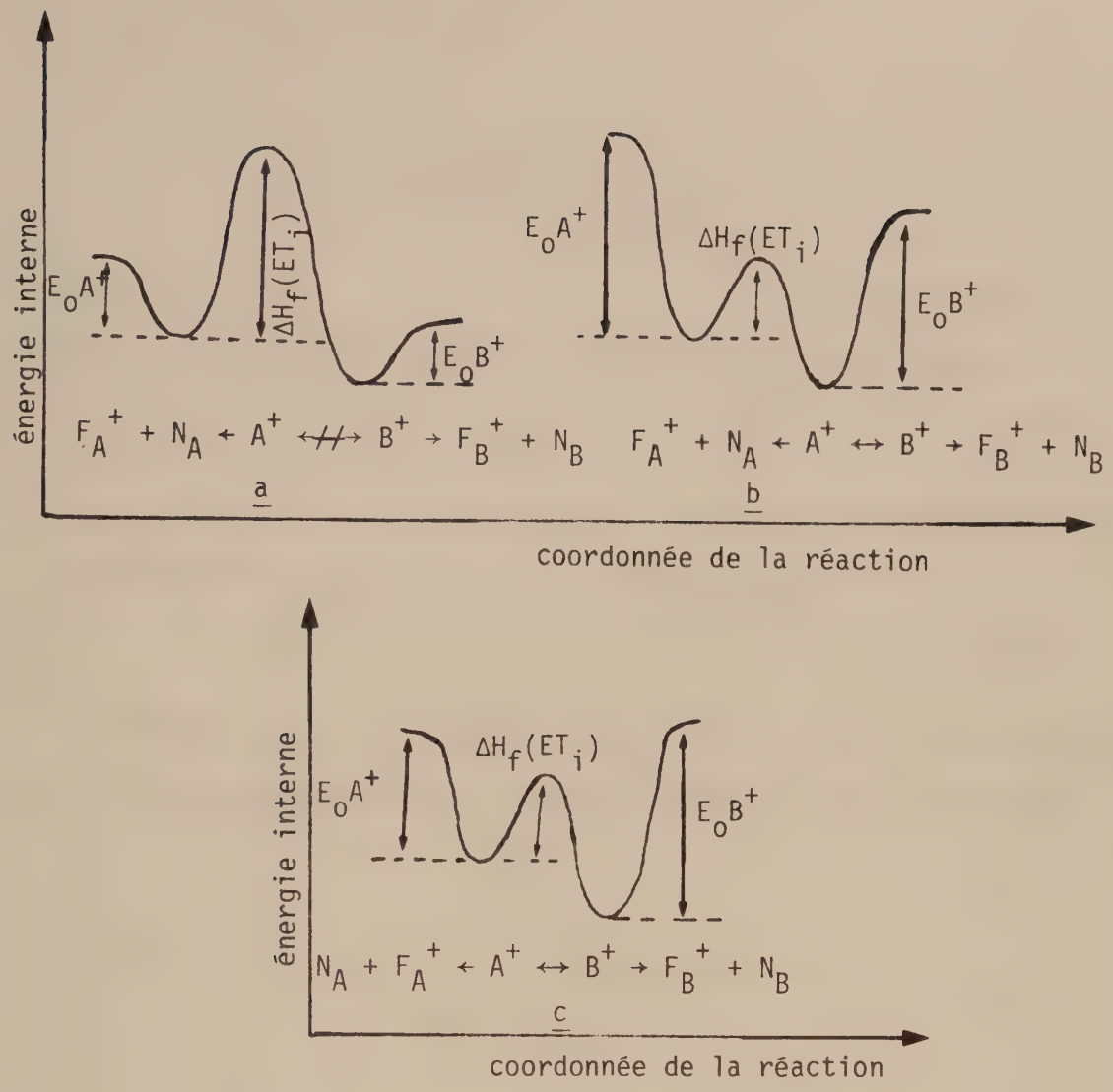
a/ $\Delta H_f\ (ET_i) \gg \Delta H_f\ [F_A]^+$ et $\Delta H_f\ [F_B]^+$

Si le $\Delta H_f\ (ET_i)$ de l'état de transition de l'isomérisation $A \rightleftarrows B$ est nettement supérieur aux $\Delta H_f\ [F_A]^+$ et $\Delta H_f\ [F_B]^+$ correspondant aux états de transition conduisant aux fragments F_A^+ et F_B^+, on n'observe pas d'isomérisation du moins pour les ions de faible énergie interne . Les spectres MIKE comme les spectres de collision sont différents .

b/ $\Delta H_f\ (ET_i) \ll \Delta H_f\ [F_A]^+$ et $\Delta H_f\ [F_B]^+$. L'isomérisation s'effectue rapidement . Elle est réversible et conduit souvent à des échanges d'hydrogènes . Les spectres MIKE sont proches . Si l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation est très faible, les spectres de collision sont également identiques .

c/ $\Delta H_f\ (ET_i)$, $\Delta H_f\ [F_A]^+$ et $\Delta H_f\ [F_B]^+$ sont proches .

Ce cas plus complexe est très fréquent . Il y a compétition . Les spectres de A et B présentent souvent les mêmes pics mais leurs intensités peuvent être très différentes . Les spectres de collision sont également différents .



3 - MODE D'ETUDE DES MECANISMES D'ISOMERISATION

De ces considérations découlent les méthodes usuelles d'étude des mécanismes d'isomérisation : comparaison de spectres MIKE et CA d'ions isomères, étude des composés marqués et des échanges d'hydrogène, mesure des énergies d'apparition et calcul des ΔH_f des états initiaux, intermédiaires et finals, forme et largeur des pics métastables .

B I B L I O G R A P H I E

1 Karsten LEVSEN

Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, vol. 4, Verlag Chemie, Weinheim, N. Y. (1978)

2 P. LONGEVIALLE

Principes de la spectrométrie de masse des substances organiques, Masson, Paris (1981)

3 R. G. COOKS, S. H. BEYNON, R. M. CAPRIOLI and G. R. LESTER

Metastable Ions, Elsevier Scientific Publishing Company, N. Y. (1973) .

PREMIERE PARTIE

ISOMERISATION ET FRAGMENTATION DES IONS $[C_6H_5\text{-}C_2H_3O]^{+\cdot}$ ET $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$

I N T R O D U C T I O N

Le comportement des ions de faible énergie interne résultant de l'ionisation de cétones ou aldéhydes α-phénylés (1), β-phénylés (2) ou γ-phénylés (3) a déjà été étudié . Il sera brièvement rappelé et précisé dans un premier chapitre .

Les tableaux 1 et 2 présentent les spectres MIKE de différents composés $[C_6H_5C_2H_3O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5C_3H_5O]^{+\cdot}$ (alcools éthyléniques, indanols, énols, etc...) (schéma 1) . Ils montrent clairement que ces composés peuvent a priori être classés en trois catégories :

- les dérivés pour lesquels la fonction oxygénée est portée par un carbone en α ou γ du noyau aromatique ; les spectres présentent le plus souvent des pics $[M-H]^+$, $[M-H_2O]^+$, $[M-CO]^+$, $[M-C_2H_5]^+$ et $[M-C_2H_2O]^+$, ce qui suggère des processus d'isomérisation . La formation et la structure de l'ion $[M-H]^+$ seront étudiées dans la quatrième partie de ce travail . Les mécanismes de réarrangement et de rupture des alcools éthyléniques phénylés feront l'objet des chapitres 2, 3, 4 et 5 .
- les dérivés pour lesquels la fonction oxygénée se situe en β du noyau aromatique conduisent à des ruptures benzyliques accompagnées ou pas de transferts d'hydrogènes . L'indanol-2 donne des ruptures similaires après ouverture en forme aldéhydique ; c'est ce qui est montré dans le chapitre 6 .

Le comportement particulier des énols fera l'objet du septième chapitre .

- Les époxydes seront abordés dans le dernier chapitre, leur ouverture conduit à différentes formes α, β ou γ-phénylées .

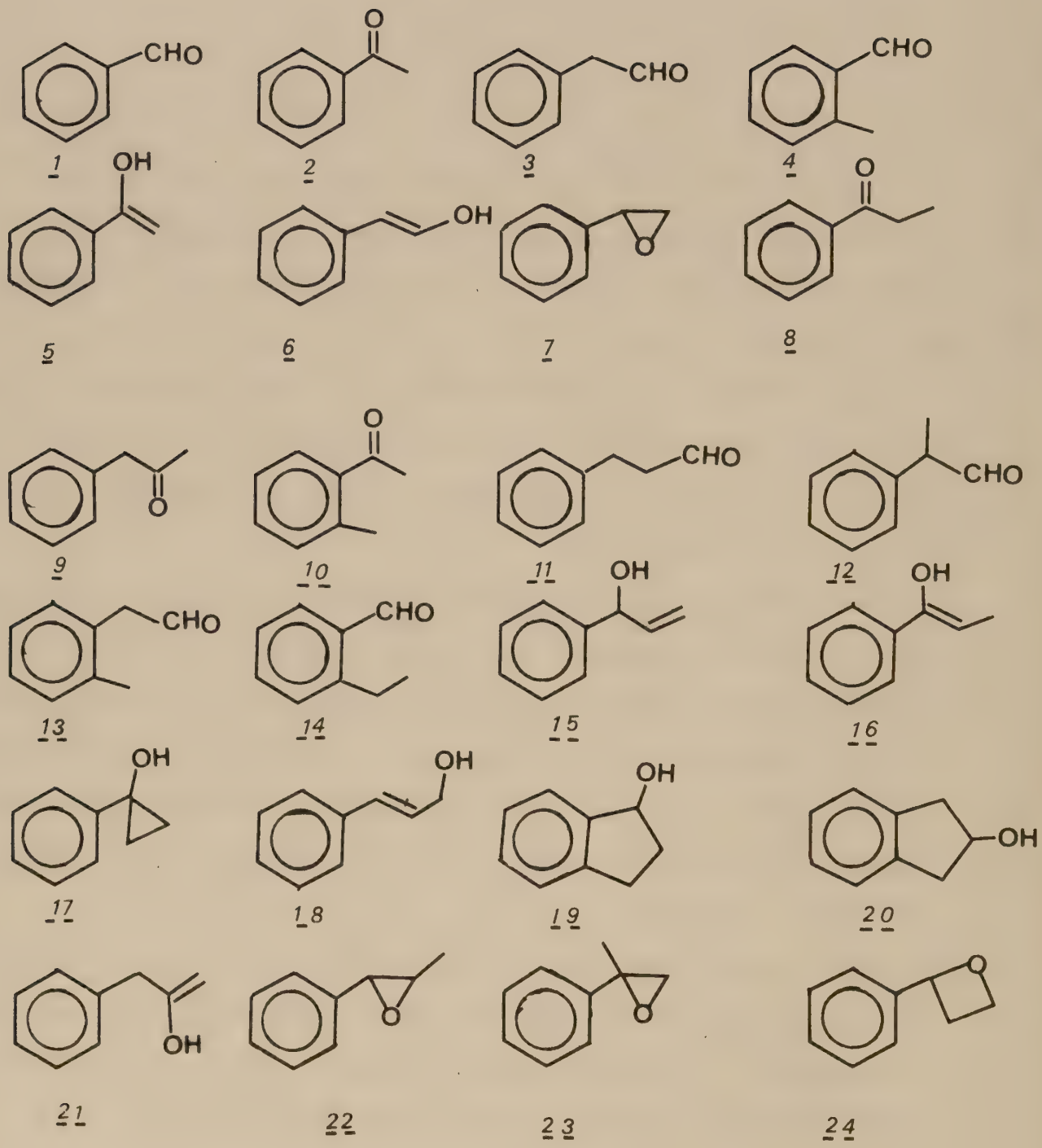

CHO
O
CHO
CHO
1
2
3
4
OH
OH
O
5
6
7
8
O
CHO
CHO
9
10
11
12
CHO
CHO
OH
OH
13
14
15
16
OH
OH
OH
OH
17
18
19
20
OH
21
22
23
24

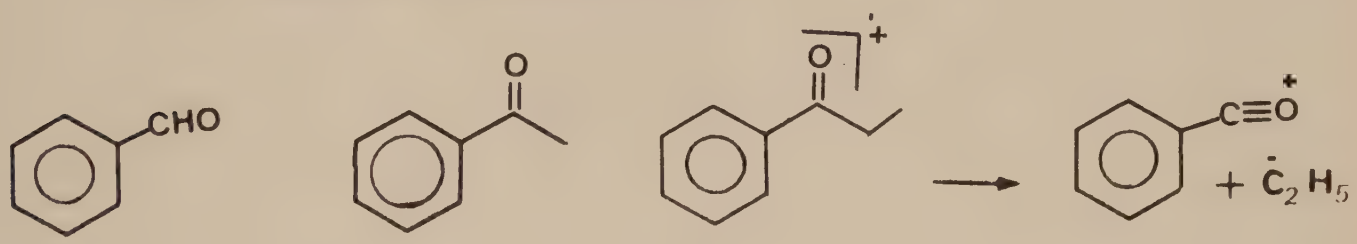
Schéma 1

CHAPITRE I

FRAGMENTATION DES COMPOSES CARBONYLES

Chaque dérivé carbonylé présente un spectre très caractéristique : les pics les plus intenses découlent de la fragmentation de la molécule ayant sa structure initiale .

1 - ALDEHYDES ET CETONES α-PHENYLES



1 2 8

Schéma 2

Les spectres MIKE des composés 1, 2 et 8 présentent un grand pic m/z 105 : il y a rupture benzylique et formation de l'ion $[C_6H_5CO]^+$ (schéma 2, tableaux 1 et 2) . Les pics correspondants sont très fins (1) ($T_{0,5} \simeq 4$ meV), ce qui laisse présager une énergie retour très faible (tableaux 3 et 4) .

L'énergie d'activation de la réaction (27 kcal.mole^{-1}) pour 8 → m/z 105 découle de la valeur du ΔH_f de l'ion $[C_6H_5CO]^+$ (4) et de celle de $M^{+\cdot}$ (5) (6) .

Le pic est bien sûr déplacé à m/z 119 dans les spectres des composés 4 et 10 .

Tableau 1 - Spectres MIKE des ions $[C_6H_5\text{-}C_2H_3O]^{+\cdot}$

m/z	78	91	92	105	119
1	-	-	-	> 99	-
2	-	-	-	> 99	-
3	-	-	99	ε	ε
4	-	1	6	-	94
5	10,5	-	< 1	89	-
6	0,5	62,5	10	2	25
7	-	-	36	3	61

Tableau 3 - Valeur de $T_{0,5}$ dans les spectres MIKE des ions $[C_6H_5\text{-}C_2H_3O]^{+\cdot}$ (en meV)

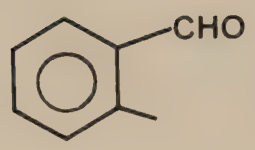
m/z	92	105
1	-	7
2	-	4
3	205	-
5	-	50
6	396	45
7	205	-

Tableau 2 - Spectres MIKE des composés $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$

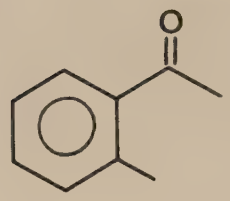
Les chiffres entre parenthèses tiennent compte de l'intensité du pic [M-1]

	m/z 91	92	105	106	116	119	133
8	ε	ε	95	ε	ε	4	-
			(82)			(1)	(17)
9 ⁂	-	85	-	-	-	15	-
		(85)				(15)	
10	-	-	-	-	-	99	-
						(99)	
11	-	95	1,5	1	2,5	ε	-
		(65)	(1)	(<1)	(2)	(ε)	(32)
12	-	-	78	12	-	-	-
			(75)	(10)			(5)
13	-	-	35	13	52	-	-
			(28)	(10)	(41)		(21)
14	4	13	48,5	18	15	1,5	-
							(95)
15	-	81	13	2	3,5	0,5	-
		(19)	(3)	(0,5)	(1)	(ε)	(77)
16	-	2,5	95	1,5	1	ε	-
		(<0,5)	(6)	(<0,5)	(<0,5)		(93)
17	-	71	5	4	1	20	-
18	-	92	3,5	1,5	3	ε	-
		(71)	(1,5)	(<1)	(1,5)	(ε)	(26)
19	3	24	30	28	15	1	-
							(95)
20	-	-	38	18	44	-	-
			(27)	(12)	(32)		(28)
21	2,5	32	20	20	15	10,5	-
	(1,5)	(19,5)	(12,5)	(12,5)	(9)	(6)	(39)
22		80	33	2	-	15	-
	(ε)	(67)	(30)	(2)	-	(12)	(15)
23	1	26	48	20	1	4	-
	(ε)	(17)	(32)	(13)	(ε)	(3)	(35)

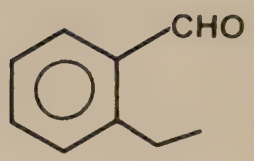
⁂ m/z 43 ≃ 0,5 %



4



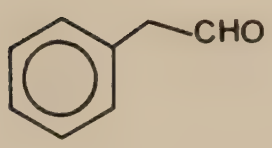
10



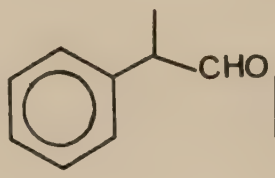
14

2 - ALDEHYDES ET CETONES β-PHENYLES

L'aldéhyde 3 présente un seul pic intense $[M-CO]^+$. Ce pic est très large ($T_{0,5}$ = 205 meV) et prouve que la réaction s'accompagne d'une forte transformation d'énergie interne en énergie cinétique :

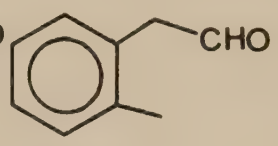


3



12

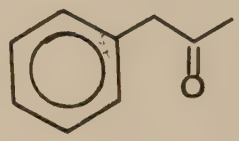
12 a 2-d_1



13

a 2-d_1

b 2.2-d_2



9

a 1 1 1-d_3

b 1 1 1 3 3-d_5

c Φ-d_5

L'aldéhyde méthylé 12 montre qu'il y a compétition entre la rupture simple donnant $[M-CHO]^+$ et l'élimination de CO . Il n'y a pas échange des hydrogènes de la chaîne : l'hydrogène en position 2 ne s'échange pas (12a) .

L'étude de la cétone 9 montre (2) qu'il y a rupture de la liaison benzylique accompagnée d'un transfert sélectif de l'hydrogène en position 1 donnant l'ion m/z 92 . Le spectre CA montre que cet ion a une structure "toluène" . Il apparaît également un petit pic m/z 43 $[CH_3-C{\equiv}O]^+$ et un pic m/z 119 $[M-CH_3]^+$. Aucune de ces ruptures n'est précédée d'échange d'hydrogènes .

Enfin l'aldéhyde 13 a un comportement particulier : si les pics m/z 105 et 106 $[M-CHO]^+$ et $[M-CO]^+$ correspondent aux fragmentations déjà mentionnées, un pic intense $[M-H_2O]^+$ apparaît . De plus les composés marqués montrent qu'il y a échange d'hydrogènes (vide infra) .

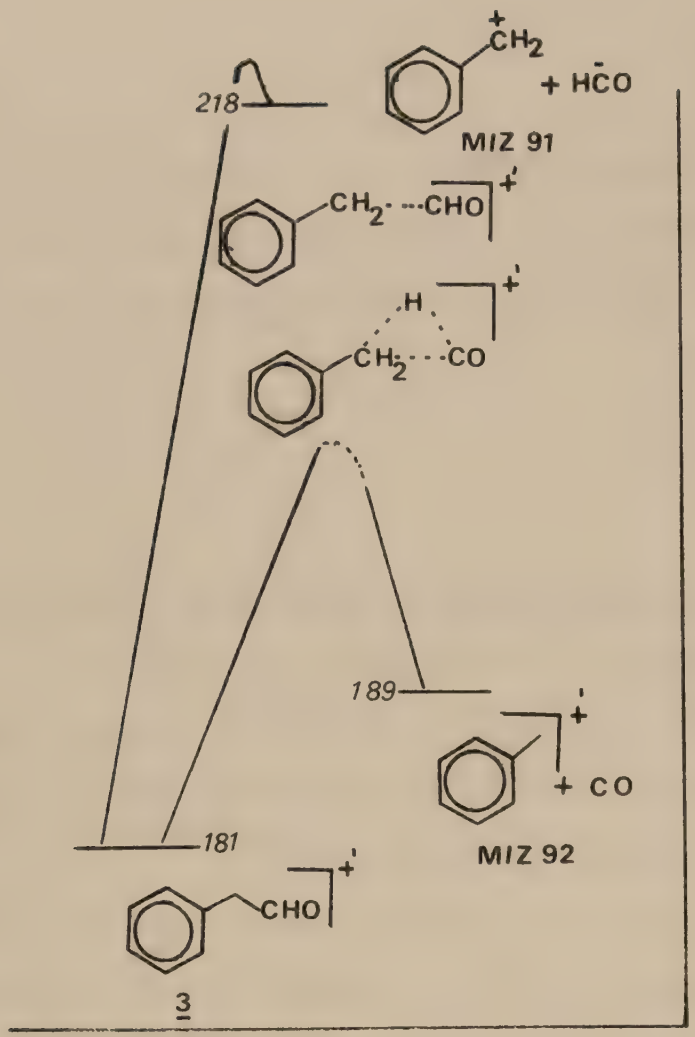
3 - ALDEHYDE γ-PHENYLE

Contrairement à la cétone 9 pour laquelle la formation de l'ion m/z 92 n'est précédée d'aucun échange d'hydrogènes de la chaîne ou d'hydrogènes du noyau, la formation de cet ion dans le phényl-3 propanal 11 est précédée d'un echange statistique des hydrogènes (3) . De plus, les spectres CA indiquent que dans ce dernier cas l'ion a une structure cyclohexatriène (7) .

Ces échanges supposent des isomérisations de l'ion moléculaire plus aisées que la réaction de rupture . Cet aspect sera abordé dans les prochains chapitres . Il conduit à interpréter l'origine de certains pics de faible intensité .

La mesure de l'énergie d'apparition (E.A) de l'ion m/z 92 conduit à une valeur de 207 kcal.mole^{-1} du ΔH_f de l'état de transition de la rupture . Cette valeur est en parfait accord avec le ΔH_f de l'état final (supposant une structure cyclohexatriène de l'ion) calculé par la méthode MINDO/3, soit 205 kcal.mole^{-1} . On peut observer que l'énergie retour est très faible ($T_{0,5} \simeq 11$ meV) .

La fragmentation débute par un transfert réversible de l'hydrogène en position 1 sur le noyau et est suivie d'une rupture simple de l'ion a intermédiaire ainsi formé . Le ΔH_f (a) - calculé à partir de l'affinité protonique du toluène (8) et de la valeur d'une liaison -(CO)-H (9) - est de 184 kcal.mole^{-1}, donc bien inférieure au ΔH_f de l'état final . Le transfert d'hydrogène 1-5 demandant une énergie faible et inférieure à 10 kcal.mole^{-1} (10), la réaction 11 $\rightleftarrows$ a est facile et réversible (schéma 3, figure 1) .



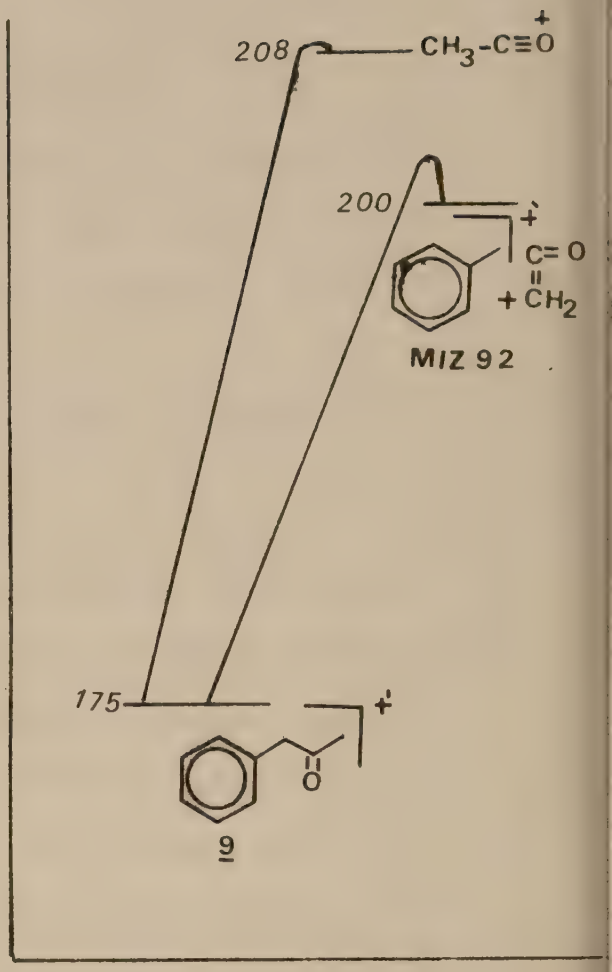
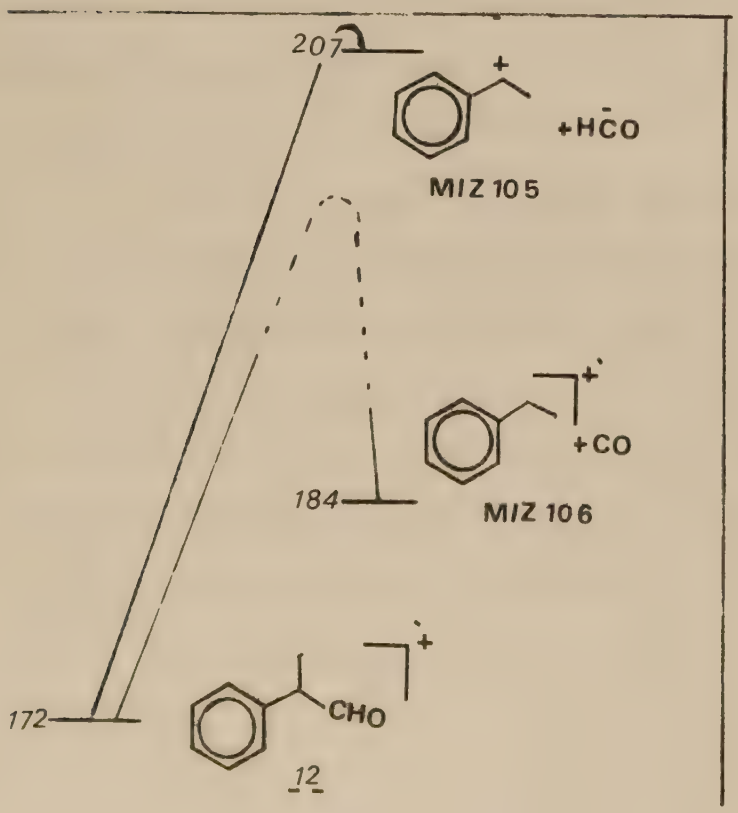
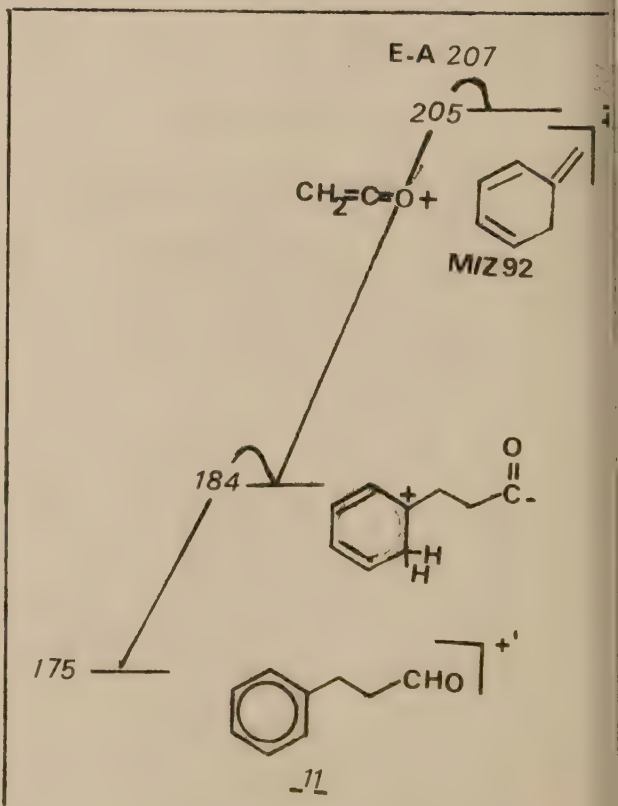
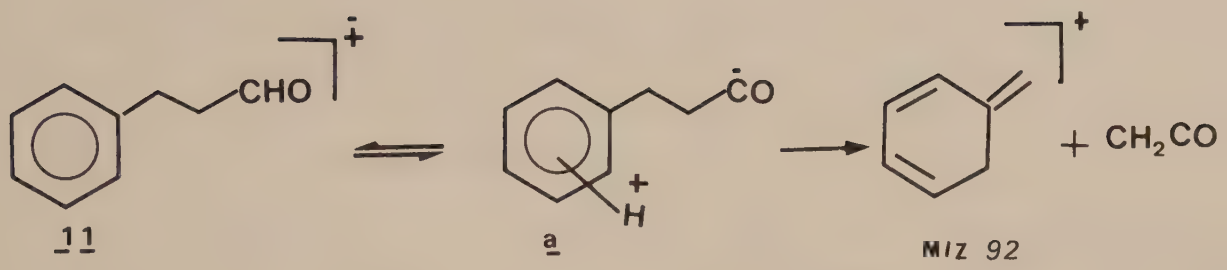


Figure 1 - Profils réactionnels des ions 9, 11 et 12







11 a

Schéma 3

4 - DONNEES THERMODYNAMIQUES

Le profil réactionnel des fragmentations (figure 1) a été élaboré à partir des ΔH_f des ions figurant dans les tables (5) (6) . Toutefois le ΔH_f de l'ion $[CH_3CO]^+$ a été déterminé à partir de l'affinité protonique du cétène (8) .

Pour l'aldéhyde 12, les réactions $[M-CO]^+$ et $[M-CHO]^+$ ont des énergies d'activation très proches : en effet, si du point de vue des intensités, le pic $[M-CHO]^+$ est plus intense, les surfaces des pics sont très voisines . On peut en déduire que le ΔH_f de l'état de transition de $[M]^{+\cdot} \rightarrow [M-CO]^+$ est de l'ordre de grandeur du ΔH_f de l'état final de $[M]^{+\cdot} \rightarrow [M-CHO]^+$, soit 207 kcal.mole^{-1} . L'énergie retour est considérable (23 kcal.mole^{-1}), seule une partie faible est convertie en énergie cinétique ($T_{0,5}$ = 170 meV, soit 4 kcal.mole^{-1}) .

La valeur plus élevée trouvée pour l'aldéhyde 3 ($T_{0,5}$ = 205 meV) indique que, soit le ΔH_f de l'état de transition est plus élevé, soit que celui-ci est plus tendu .

Ces données conduisent à proposer un mécanisme où la réaction débute par l'étirement de la liaison benzylique . Le transfert d'hydrogène se fait très tôt au cours de la rupture, le mécanisme est pratiquement concerté, l'état de transition est tendu, $T_{0,5}$ est très grand (schéma 4) .

Pour la cétone 9, le ΔH_f de l'état final correspondant à l'ion m/z 92,

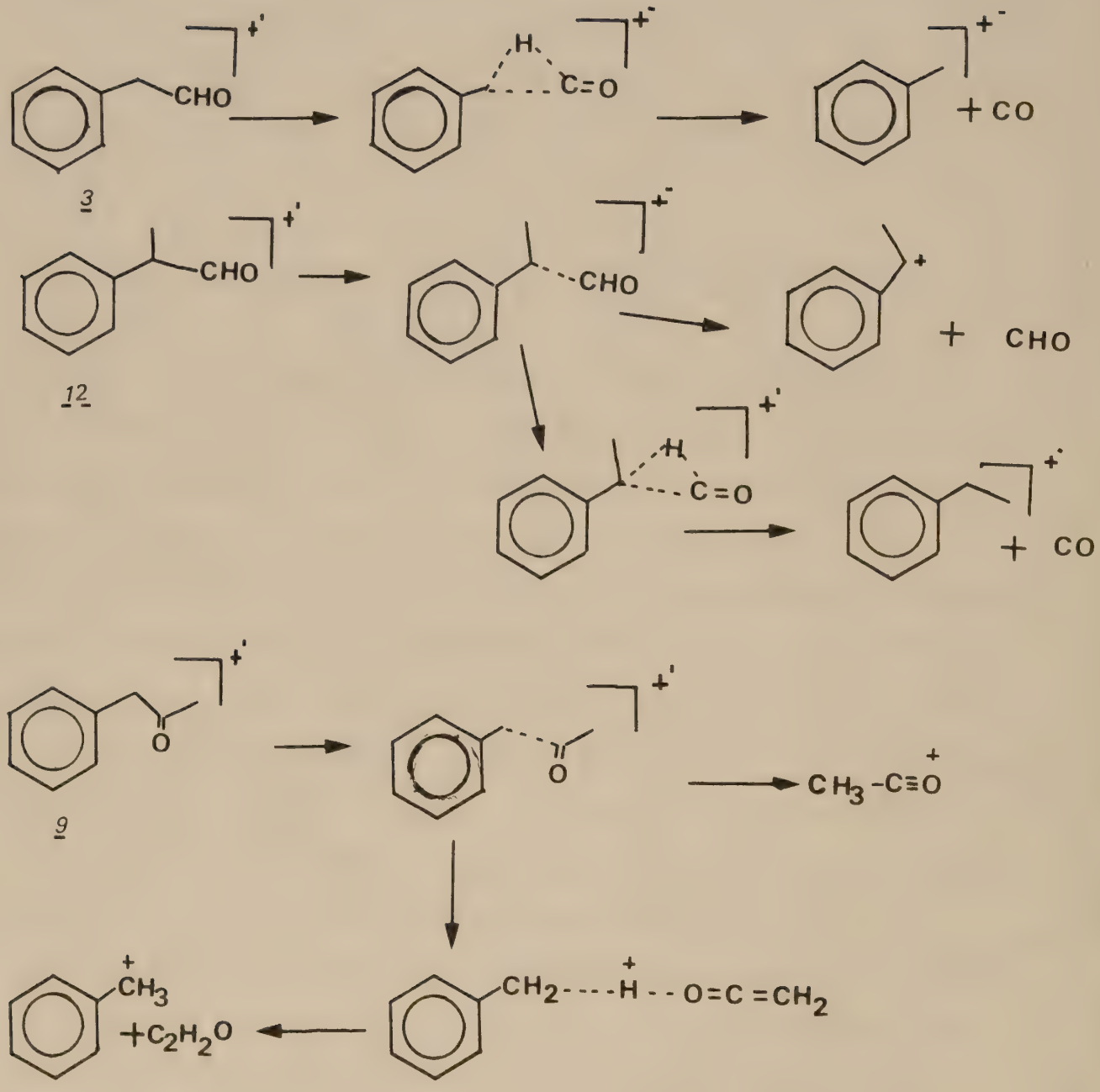


Schéma 4

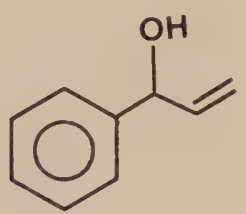
$[M-C_2H_2O]^+$ est inférieur au ΔH_f de l'ion m/z 43, $[CH_3CO]^+$ très intense à 70 eV . Par ailleurs, les spectres CA (2) montrent que l'ion m/z 92 a une structure toluène . Enfin la faible valeur de $T_{0,5}$ laisse supposer des énergies retour faibles et des états de transition lâches .

La fragmentation débute par la rupture de la liaison benzylique mais le transfert d'hydrogène s'effectue plus facilement . Le passage par un complexe où un proton relie une molécule de cétène et un radical benzyle est une interprétation possible de la faible valeur de $T_{0,5}$.

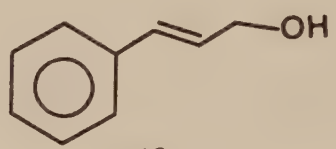
C H A P I T R E I I

ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES PAR TRANSFERT DE GROUPE PHENYLÉ

La similitude des spectres à 70 eV comme des spectres MIKE de l'alcool cinnamique 18 et du phényl-1 propène-2 ol-1 15 conduit à proposer l'isomérisation 15 ⇄ 18 (7) :



15



18

1 - PREUVES DE L'ISOMERISATION

Les spectres MIKE de 15 et 18 diffèrent par l'intensité relative des pics (tableau 2) .

Le pic $[M-H]^+$ comme le pic A m/z 92 $[M-C_2H_2O]^+$ ont même forme et même largeur dans les deux composés . Il en est de même du pic $[M-CO]^+$ (tableau 4) .

Par contre, le pic m/z 105 est constitué par un mélange des ions $[C]^+$ et $[B]^+$ $[M-CHO]^+$ et $[M-C_2H_5]^+$ (vide infra) . La différence observée relève sans doute d'une proportion non identique des deux structures de l'ion .

Enfin le pic E $[M-H_2O]^+$ présente deux composantes dans le

Tableau 4 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en meV) pour les fragments provenant des composés $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$.

	m/z 92	105	106*	116*	133
8	-	4,5	-	-	270
9	8,5	-	-	-	-
11	12	14,5	155	830	280
12	-	3	215	-	-
13	-	11	270	845	285
14	17	15	55	650	300
15	11	17	130	830	280
16	-	26	-	880	275
18	11,5	14,5	150	840	285
19	17	15,5	50	640	290
20	-	11	270	850	290
21	11	18	130	300	285
22	11	7	150	-	275
23	-	6	150	-	280

* pic le plus souvent composite (voir texte)

Tableau 5 - Données expérimentales énergétiques des ions $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$ et valeurs thermodynamiques en découlant (ET = Etat de Transition)

	$[M]^{+\cdot}$			m/z 91			m/z 92			m/z 105			m/z 107		$[M-1]^{+}$		
	ΔH_f (M) kcal	EI (M) eV	ΔH_f (M^+) kcal	EA (91) eV	ΔH_f (ET) kcal	ε_o (91) kcal	EA (92) eV	ΔH_f (ET) kcal	ε_o (92) kcal	EA (105) eV	ΔH_f (ET) kcal	ε_o kcal	EA (107) eV	ε_o meV	EA (133) eV	ΔH_f (ET) kcal	ε_o (133) kcal
15	- 6	8,6	192	10,4	233	41	9,25	207	15	9,7	217	25	10	32	9,4	210	18
18	- 7	8,1	179	10,4	232	53	9,25	206	27	10,3	230	51	-	-	9,4	209	30
11	- 26	8,72	175	(*)	-	-	9,25	200	26	(*)	-	-	-	-	(*)	-	-
8	- 27	9,35	188	-	-	-	-	-	-	10,2	208	20	-	-	-	-	-

spectre de 15, seule la composante large est observée dans celui de l'alcool cinnamique 18 . Il semble donc qu'au moins pour les ions $[M-H]^+$ et $[M-C_2H_2O]^+$ - qui correspondent aux fragmentations thermodynamiquement les plus favorables (tableau 5) - il y ait isomérisation avant rupture .

Cette hypothèse est confirmée par la mesure des énergies d'apparition (E.A) des ions (tableau 5) : les ΔH_f des états de transition sont identiques pour les composés 15 et 18 qu'il s'agisse du pic $[M-H]^+$ ou du pic $[M-C_2H_2O]^+$ (tableau 5) . Enfin (tableau 6) le mode d'échange des hydrogènes avant formation de l'ion $[M-C_2H_2O]^+$ est identique dans les deux composés .

En conclusion, il y a isomérisation 15 $\rightleftarrows$ 18, le ΔH_f de l'état de transition de cette réaction étant inférieur au ΔH_f de l'état final de l'ion $[M-C_2H_2O]^+$, soit 207 kcal.mole^{-1} (tableau 5) .

2 - MECANISME DE TRANSPOSITION

Plusieurs mécanismes de transposition peuvent être envisagés (schéma 5) :

- un transfert d'hydroxyle (séquence α)
- un transfert de phényle sans changement du carbone aromatique sur lequel est branchée la chaîne (séquence β)
- un transfert de phényle résultant d'une attaque en ortho et nécessitant un transfert d'hydrogène (séquence γ) .

Les composés marqués montrent qu'en fait deux mécanismes différents dont l'importance varie suivant la fragmentation étudiée et donc suivant l'énergie interne concourent au réarrangement .

Si l'on considère l'ion $[M-C_2H_2O]^+$, le spectre de l'alcool 15 marqué au carbone treize en position 1 montre que le pic m/z 92 demeure à m/z 92 à 70 eV et pour 95 % en MIKE .

Tableau 6 - Comparaison des intensités expérimentales (Exp) des pics métastables et des valeurs calculées en supposant des échanges statistiques d'hydrogène (ES7, ES8, ES10, cf. texte) pour 15

	15c $C_6H_5CHOHCHCD_2$				15d $C_6D_5CHOHCHCH_2$				15e $C_6D_5CHODCHCH_2$			
	Exp	ES8	ES7	ES10	Exp	ES8	ES7	ES10	Exp	ES8	ES7	ES10
$[M-C_2H_2O]^+$	54	53	48	62	35	36	48	22	25	21,5	29	13
$[M-C_2HDO]^+$	42	43	48	36	51	53	48	56	53	57	57	53
$[M-C_2D_2O]^+$	4	3	5	2	14	11	5	22	22	21,5	15	33

Tableau 7 - Intensités relatives des pics dans les spectres des composés marqués de 15

m/z 92, A, $[M-C_2H_2O]^+$

m/z 105, B, $[M-C_2H_5]^+$

m/z 105, C, $[M-CHO]^+$

m/z 106, D, $[M-CO]^+$

m/z 116, E, $[M-H_2O]^+$

	A	B + C	D	E	$\frac{D}{B+C}$	$\frac{B+C}{A}$	$\frac{C}{B}$
15	82,5	11,5	2,5	4,5	0,22	0,14	-
15a 1-d_1	86,5	8	2	3,5	0,26	0,10	0,53
15b 2-d_1	82	11	3	4	0,27	0,14	0,22
15c 3,3-d_2	84	10	2	4	0,25	0,12	0,25
15d ϕ-d_5	76	18	2	4	0,11	0,22	-
15e O-d_1	86	7	2,5	4	0,36	0,08	0,65
15f O,1-d_2	89	5,5	2	3,5	0,37	0,06	1,3
15g O,2-d_2	86	7	3	4	0,41	0,08	0,54
15h O,3,3-d_3	87	6,5	2,5	4	0,35	0,07	0,49
15i O,ϕ-d_6	85	9	2	4	0,17	0,11	0,20

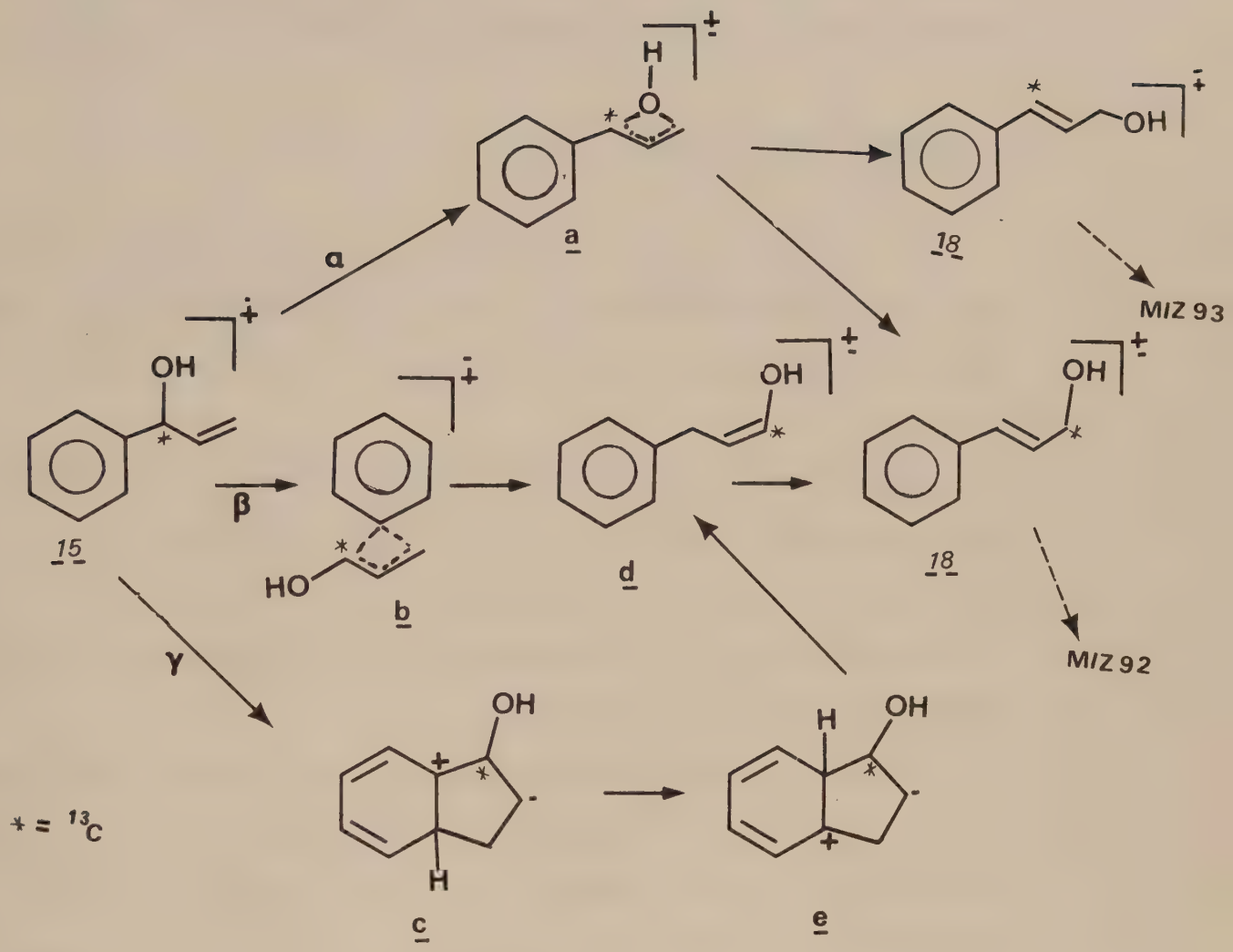


Schéma 5

Ce résultat permet de considérer que la séquence α ne représente que 5 % du mécanisme mais ne permet pas de trancher entre les séquences β et γ .

Le Tableau 7 montre que l'intensité du pic A dont la formation nécessite le réarrangement 15 → 18 est moindre dans les composés de 15 présentant cinq deutériums sur le noyau . Cet effet isotopique, particulièrement net si on observe le rapport B + C/A, témoigne du transfert de l'un de ces hydrogènes au cours de la rupture : la séquence γ semble plus compatible avec cette donnée .

Si l'on considère l'ion $[M-CO]^+$, la comparaison des spectres de 15 et

du composé marqué au carbone treize en position un, indique que la séquence α a un poids supérieur et de l'ordre de 24 % (tableau 8) .

3 - PROFIL REACTIONNEL

Les ΔH_f des ions ont été calculés à partir des principes suivants :

- les ΔH_f des ions moléculaires 15 et 18 proviennent de la mesure des (E.I) et du calcul du ΔH_f des molécules neutres par la méthode de BENSON (6) (tableau 5)
- le ΔH_f (d) = 187 kcal.mole^{-1} découle d'un calcul par la méthode des substitutions isodesmiques à partir du ΔH_f de l'ion $[CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}OH]^{+\cdot}$ (11)
- les ΔH_f (c) et ΔH_f (e) $\simeq$ 188 kcal.mole^{-1} ont été obtenus à partir de l'affinité protonique de l'orthoxylène (8), de la valeur d'une liaison -CH-H (9) et du ΔH_f de l'indanol (6) .

Tous les ions intermédiaires ont un ΔH_f très nettement inférieur au ΔH_f de l'état de transition conduisant à la rupture et à l'ion $[M\text{-}C_2H_2O]^+$. S'agissant de la séquence γ l'étape lente du réarrangement ne correspond très probablement pas aux réactions 15 → c ou e → d qui sont des ruptures simples sans transfert d'hydrogènes . Par contre, l'effet isotopique observé pour le dérivé pentadeutérié de 15 indique que la réaction c → e est difficile . Bien qu'il s'agisse d'un transfert 1-2 d'hydrogène sur un carbone portant une charge, la géométrie du système explique la difficulté du transfert .

S'agissant de la séquence α, une valeur supérieure de ΔH_f (a) (schéma 5) peut être calculée à partir du ΔH_f du phényl-oxétane et de l'affinité protonique de l'oxétane (8), soit 214 kcal.mole^{-1} . Le ΔH_f de l'état de transition de l'isomérisation est donc, dans ce cas, égal ou légèrement supérieur à celui de la rupture : le processus avec transfert d'hydroxyle est lent .

Tableau 8 - Déplacement des pics dans les composés marqués de 15

	m/z	105	106	107	108	109	110	111	112	C/B****	$[M-H_2O]^+$	$[M-DHO]^+$	$[M-D_2O]^+$
15		81,5	18,5*	-	-	-	-	-	-		100	-	-
15a	1-d_1	51	28	21*	-	-	-	-	-	0,55	86	14	-
15b	2-d_1	63,5	15	21,5*	-	-	-	-	-	0,23	86	14	-
15c	3,3-d_2	66	6,5	10	17,5*	-	-	-	-	0,25	74	26	ε
15d	ϕ-d_5	-	-	-	-	10,5	79	10,5*	-	-	65	30	5
15e	0-d_1	44	29	26*	-	-	-	-	-	0,65	80	20	-
15f	0,1-d_2	31,5	28	14,5	26*	-	-	-	-	1,4	66	34	-
15g	0,2-d_2	44,5	12	12,5	31*	-	-	-	-	0,55	63	37	-
15h	0,3,3-d_3	46,5	9	7	12,5	25,5*	-	-	-	0,61	61	31	8
15i	0,ϕ-d_6	-	-	-	-	10,5	63,5	11	15*	-	20	65	15
15j	1-^{13}C	5,5	90**	4,5*	-	-	-	-	-	-	100	-	-
15k	1-^{13}C,0-d_1	1	64	30**	5*	-	-	-	-	-	80	20	-

* pic correspondant uniquement à $[M-CO]^+$ (d'après $T_{0,5}$)

** pic correspondant partiellement à $[M-CO]^+$

**** voir texte

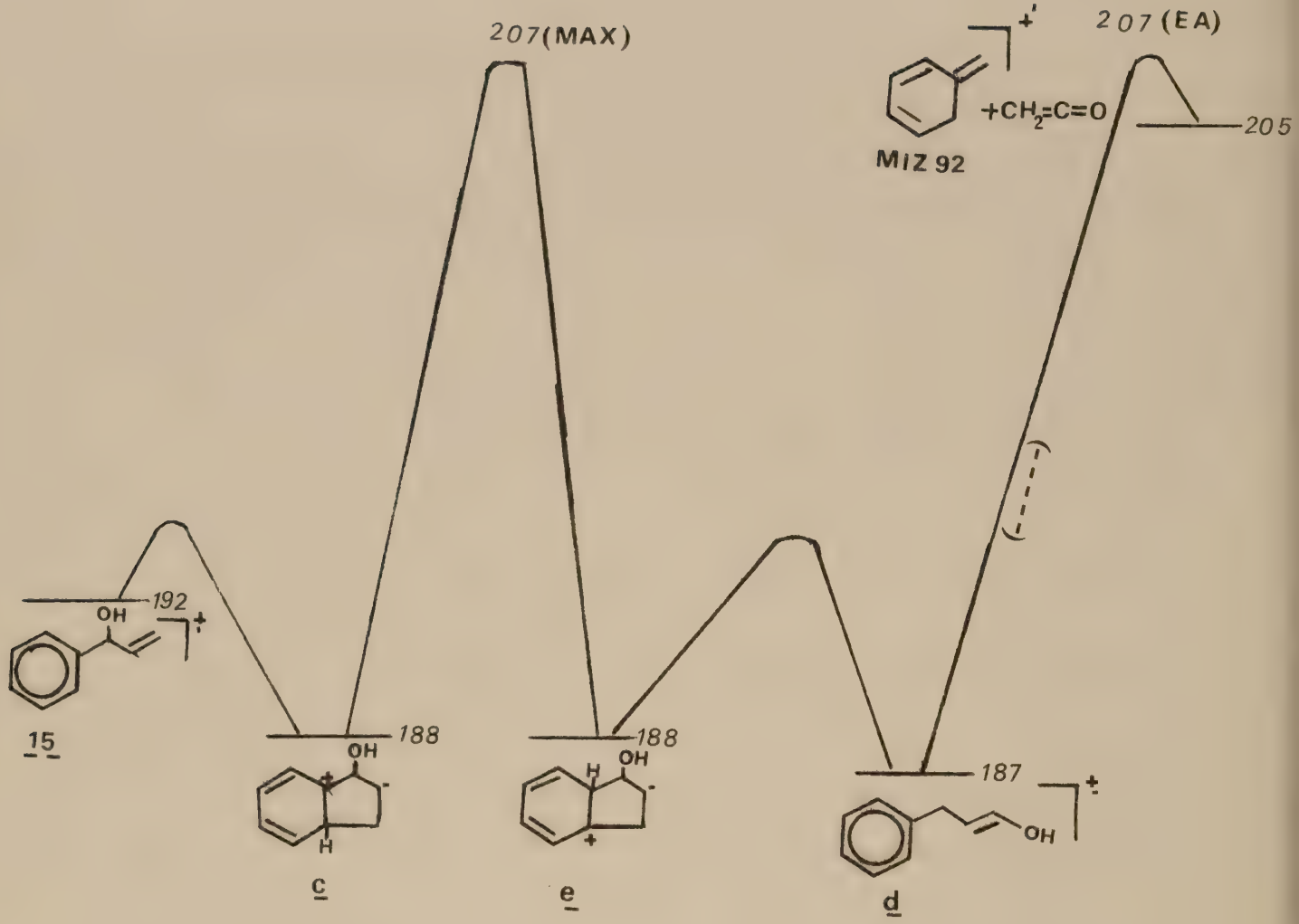


Figure 2 - Profil réactionnel du phényl-1 propène-2-ol 15

C H A P I T R E I I I

ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES EN PHENYL-3 PROPANAL ; ECHANGES D'HYDROGENES

La formation de l'ion m/z 92 s'accompagne d'échanges d'hydrogènes . Dans ce chapitre, les échanges observés à partir du phényl-1 propène-2-ol 15 ont été étudiés (tableau 9) .

L'existence d'un effet isotopique (voir chapitre II) accompagnant la formation de l'ion étudié, prouve que ces échanges ont lieu, pour l'essentiel, après transposition de 15 en alcool cinnamique 18 et en phényl-3 propanal 11 . Le comportement de l'alcool cinnamique 18 a été précisé par SCHWARTZ et col. à 12 et 70 eV . A cette énergie, le taux élevé de transfert de l'hydrogène hydroxylique et l'existence d'échange des hydrogènes ont été montrés (12) .

Une hypothèse de mécanisme d'échange a été proposée (12) . Enfin la rétention du carbone en position 1 a été prouvée (12) .

Ces données ont été complétées par les spectres MIKE de plusieurs composés marqués qui montrent une identité de comportement lors des échanges des alcools 15 et 18 (tableau 6) .

L'isomérisation de l'alcool cinnamique en phényl-3 propanal a été montrée par NIBBERING et col. (3) qui ont, par ailleurs, observé que la formation de l'ion m/z 92 était précédée de l'échange de dix hydrogènes .

Tableau 9 - Elimination de C_2H_2O dans les composés marqués de 15
(entre parenthèses : répartitions statistiques de 8 ou 10 hydrogènes : voir texte)

		$[M-C_2D_2O]^+$				$[M-C_2DHO]^+$				$[M-C_2H_2O]^+$			
		Exp CH_5	S_8	S_{10}	Exp ZAB	Exp CH_5	S_8	S_{10}	Exp ZAB	Exp CH_5	S_8	S_{10}	Exp ZAB
15a	1-d_1	-	-	-	-	24	25	(20)	20	76	75	(80)	80
15b	2-d_1	-	-	-	-	23	25	(20)	19	77	75	(80)	81
15c	3,3-d_2	4	3	(2)	4	42	43	(36)	38	54	53	(62)	58
15d	ϕ-d_5	14	11	(22)	16	51	53	(56)	52	35	36	(22)	32
15e	O-d_1	-	-	-	-	18	25	(20)	21	82	75	(80)	79
15f	O,1-d_2	4	4	(2)	2	37	43	(36)	35	59	53	(62)	63
15g	O,2-d_2	4	4	(2)	2	37	43	(36)	36	59	53	(62)	62
15h	O,3,3-d_3	11	11	(6)	9	49	53	(46)	49	40	36	(46)	42
15i	O,ϕ-d_6	22	22	(33)	26	53	57	(53)	54	25	22	(13)	20

1 - VITESSES DIFFERENTIELLES DES ECHANGES D'HYDROGENES AVANT RUPTURE

La comparaison des résultats obtenus en première région libre de champs sur un CH_5 et en deuxième région sur un ZAB.2F permet de préciser les modes d'échange .

En première région libre de champs, les résultats expérimentaux sont très proches de ceux d'un calcul supposant un échange statistique de 8 hydrogènes dont 3 du noyau (E.S.8) . Toutefois on peut constater un léger décalage entre le calcul et l'expérience pour le dérivé [O, ϕ-d_6] pour lequel les résultats sont intermédiaires entre des échanges (E.S.7) et (E.S.8) .

On peut également observer que le taux d'élimination de CH_2CO est légèrement plus élevé que prévu dans tous les dérivés O-deutériés : si l'hydrogène hydroxylique participe majoritairement aux échanges, le caractère préférentiel de son transfert observé à 70 eV demeure pour partie à basse énergie (tableau 9) .

Par contre, en deuxième région libre de champs, les résultats expérimentaux sont beaucoup plus proches d'un échange statistique des dix hydrogènes de la molécule (dont les cinq du noyau) .

On peut observer que les dérivés O-d ont le même comportement que les composés O-H correspondants : tous les hydrogènes de la chaîne s'échangent pareillement . Toutefois là encore le résultat obtenu pour les composés deutériés sur le noyau est plus proche d'un échange (E.S.8) que d'un échange (E.S.10).

On peut donc conclure :

i/ que les échanges des hydrogènes de la chaîne portés par des carbones se font facilement en première comme en deuxième région libre de champs

ii/ que l'échange de deux des hydrogènes du noyau - probablement situés en méta - est plus difficile et nécessite une plus forte énergie

iii/ que l'hydrogène hydroxylique, éliminé très préférentiellement à 12 et

70 eV (12) (13), est totalement échangé si la fragmentation a lieu à très faible énergie interne de $[M]^{+\cdot}$ (2ème région) mais ne l'est qu'imparfaitement si l'énergie est légèrement plus élevée (1ère région) .

Dans ce dernier cas il y a, pour une tranche de la distribution d'énergie, compétition entre l'isomérisation et la rupture .

2 - MODES D'ECHANGES

Tous les hydrogènes étant impliqués lors des échanges, plusieurs modes d'isomérisation doivent être envisagés afin d'assurer les permutations observées . Lors de chacune de ces réactions d'isomérisation, les ΔH_f des ions intermédiaires et les ΔH_f des états de transition doivent être inférieurs au ΔH_f de l'état de transition donnant la rupture, soit 207 $kcal.mole^{-1}$.

Si les ΔH_f des formes intermédiaires peuvent être calculés avec une approximation suffisante pour aboutir à des conclusions qualitatives, les énergies de transfert d'hydrogènes n'ont été étudiées que dans les séries non phénylées . L'utilisation de ces chiffres ne peut être faite qu'avec prudence .

2 - 1 Mécanismes assurant les échanges des hydrogènes portés par les carbones de la chaîne

Par transfert 1-2 d'hydrogène, l'alcool cinnamique 18 donne l'ion intermédiaire f . Le ΔH_f de cet ion, calculé par la méthode des substitutions isodesmiques à partir du ΔH_f de $[C_6H_5\text{-}CH^+\text{-}CH_3]$ (8) est de 195 $kcal.mole^{-1}$ (schéma 6

Il a été montré que la même réaction en série aliphatique ne présentait pas d'énergie retour (14) : l'isomérisation 18 ⇄ f est donc facile .

Par transfert 1-3 d'hydrogène, l'alcool cinnamique conduit à l'énol d . L'isomérisation du butène-2 ol-1 en énol supposant 27 $kcal.mole^{-1}$, le ΔH_f de l'état de transition 18 ⇄ d est de l'ordre de 206 $kcal.mole^{-1}$: cette réaction est plausible .

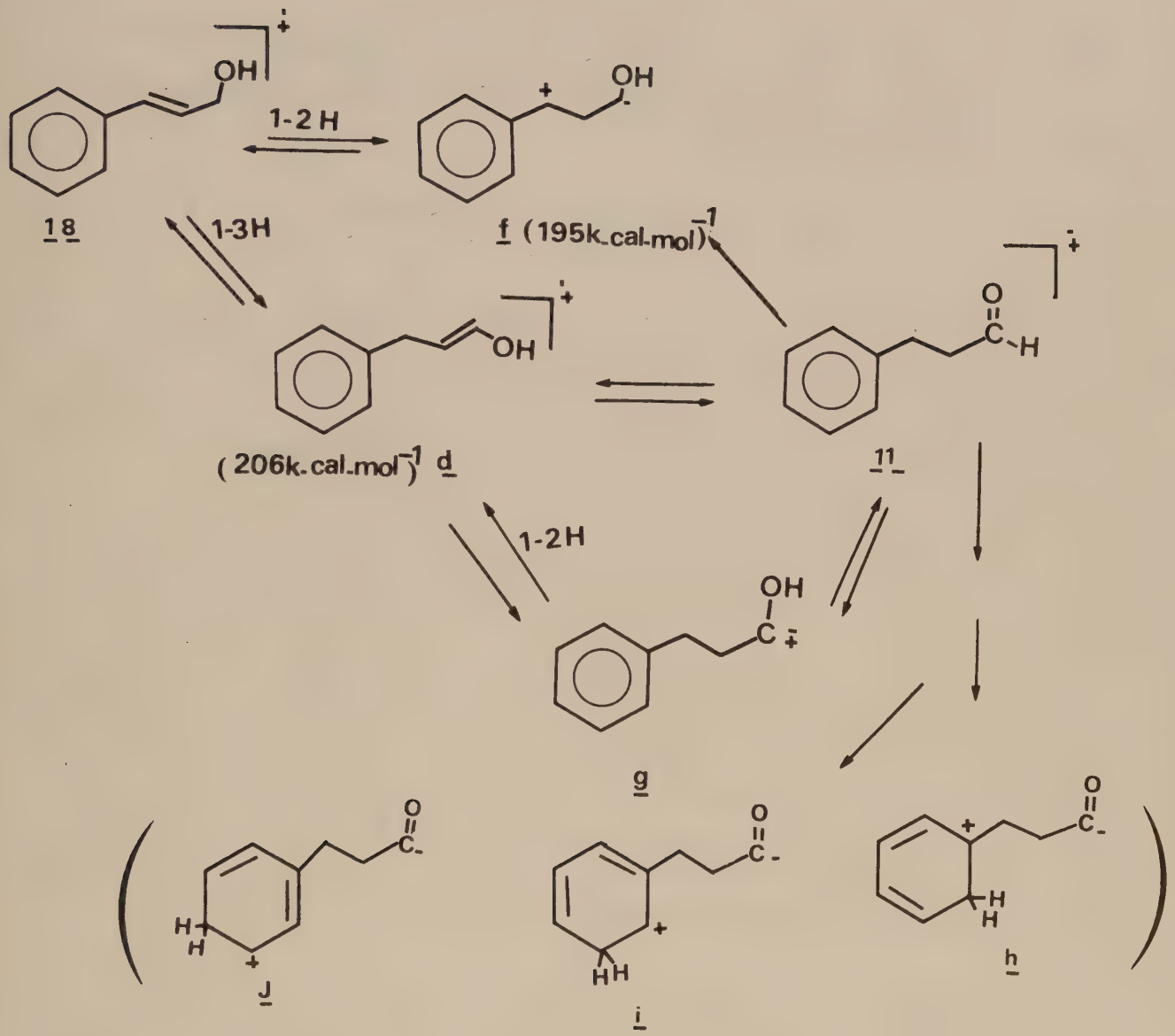


Schéma 6

2 - 2 Mécanismes assurant l'échange de l'hydrogène hydroxylique

Par transfert de l'hydrogène en β du carbonyle sur celui-ci, l'aldéhyde 11 s'isomérise en ion f . Quand l'hydrogène transféré est primaire, une valeur supérieure de l'énergie requise a été déterminée expérimentalement, soit 29 à 30 kcal.mole^{-1} (15) (16) .

Un calcul MINDO/3 effectué en série aliphatique conduit à une valeur sans doute plus proche de la réalité : 20 kcal.mole^{-1} (14) .

Le transfert considéré dans ce travail impliquant un hydrogène secondaire et benzylique, l'énergie d'activation est inférieure de 3 ou 4 kcal.mole^{-1} (10) . L'état de transition de la réaction 11 $\rightleftarrows$ f se situe donc entre 200 et 205 kcal.mole^{-1} et est donc inférieur à 207 kcal.mole^{-1} .

L'isomérisation de l'aldéhyde 11 en énol d peut s'effectuer par deux voies . Tout d'abord par tautomérie cétone-énol et transfert 1-3 d'hydrogènes L'isomérisation du butyraldéhyde ionisé en énol nécessitant 22 kcal.mole^{-1}, cette réaction est parfaitement plausible dans le cas étudié, et a fortiori la réaction par double transfert d'hydrogènes impliquant la forme carbène ionisé g : BOUCHOUX et HOPPILLIARD ont en effet montré qu'un tel processus était plus favorable que la tautomérie cétone-énol .

2 - 3 Mécanismes assurant l'échange des hydrogènes du cycle aromatique

Pour interpréter l'échange des hydrogènes du cycle aromatique, SCHWARZ et col. ont proposé le mécanisme représenté sur le schéma 7 (12) .

Ce mécanisme est imparfait car il ne rend compte que de l'échange de deux hydrogènes aromatiques alors que trois ou cinq - suivant la région du champ - participent au mécanisme .

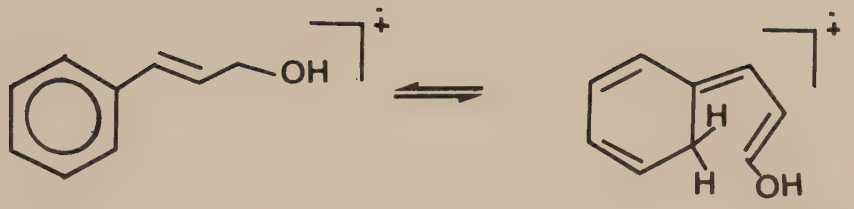


Schéma 7

Par contre (schéma 6) la protonation du noyau aromatique par l'hydrogène situé en position 1 dans le phényl-3 propanal conduit aux ions h, i et j .

Le ΔH_f des ions h et i ont été calculés à partir de l'affinité protonique du toluène (8) et de l'énergie de la liaison C-H rompue (9) . Ces ΔH_f sont de l'ordre de 184 $kcal.mole^{-1}$. Un transfert 1-5 d'hydrogènes étant une réaction facile (10) (ε_o < 10 $kcal.mole^{-1}$), l'échange est donc possible .

C H A P I T R E I V

ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES EN PHENYL-1 CETONES

La présence d'un pic m/z 105 dans les spectres des alcools éthyléniques semble indiquer la présence d'un ion $[C_6H_5CO]^+$ et donc l'isomérisation en phényl-éthyl-cétone 8 .

1 - NATURE DE L'ION m/z 105 DANS LES ALCOOLS ETHYLENIQUES

La haute résolution montre que le pic m/z 105 est formé d'un doublet . A 70 eV on observe 63,5 % de $[C_6H_5CO]^+$ et 36,5 % de $[C_8H_9]^+$. A basse énergie (10 à 11 eV) le taux de $[C_6H_5CO]^+$ est de 80 % (7) .

Les dérivés marqués permettent de donner une indication de la proportion des deux ions dans les spectres MIKE . Tout d'abord (tableau 8), le dérivé 15d C_6D_5 montre que le taux d'échange global avant rupture entre les hydrogènes de la chaîne et ceux du noyau aromatique est faible .

Par ailleurs le déplacement partiel à m/z 107 du pic m/z 105 dans le dérivé bi-deutérié 15c confirme la présence d'un ion $[C_8H_9]^+$.

En première approximation on peut assimiler dans les dérivés non deutériés sur le noyau, à l'ion B $[C_6H_5CO]^+$, le pic m/z 105 et les pics fins m/z 106, 107, 108 ... à l'ion C $[C_8H_9]^+$.

Ce calcul conduit à une valeur approchée de $\frac{C}{B}$ (tableau 8) . Une autre approximation peut être effectuée en supposant que la formation de l'ion

$[C_8H_9]^+$ soit $[M-CHO]^+$ est précédée d'un échange statistique des hydrogènes . Un tel calcul ne change pas qualitativement les résultats du tableau 8 .
Le dérivé marqué au carbone treize en position 1 montre tout d'abord que le pic $[M-CO]^+$ se forme avec rétention de 20 % du carbone treize . Cet aspect sera traité dans un prochain chapitre .

Par contre l'ion m/z 105 ne demeure que pour 5 % à m/z 105 . Il semble donc que les ions B et C s'effectuent avec rétention du carbone en position 1 . Cette donnée est confirmée par le dérivé $O\text{-}d_1$, $1\text{-}^{13}C$ pour lequel le pic m/z 105 est pratiquement absent .

Malgré les approximations effectuées, le tableau 8 permet de conclure que la formation de l'ion B est ralentie quand un deutérium est présent en position 1 ou sur l'oxygène . Les deux effets se cumulent dans le dérivé $O,1,d_2$ pour lequel la valeur $\frac{C}{B}$ est très élevée .

Le tableau 7 permet les mêmes conclusions : la somme des intensités des pics C + B (dans ce cas sans approximation) est plus faible pour les dérivés $O\text{-}d_1$ (15e, 15f, 15h ...) et dans le dérivé $1\text{-}d_1$ (15a) .

2 - MECANISME DE FORMATION DE L'ION $[C_6H_5CO]^+$

a/ Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés . Les plus plausibles sont représentés schéma 8 et figure 3 .

- Le mécanisme α suppose un transfert 1-3 d'hydrogènes et une migration de la double liaison donnant l'énol 16 qui s'isomérise en cétone .
- Le mécanisme β nécessite un transfert 1-2 suivi d'un transfert de l'hydrogène hydroxylique sur l'ion intermédiaire K .
- Le mécanisme γ correspond au même processus que β mais en supposant un transfert concerté des deux hydrogènes .

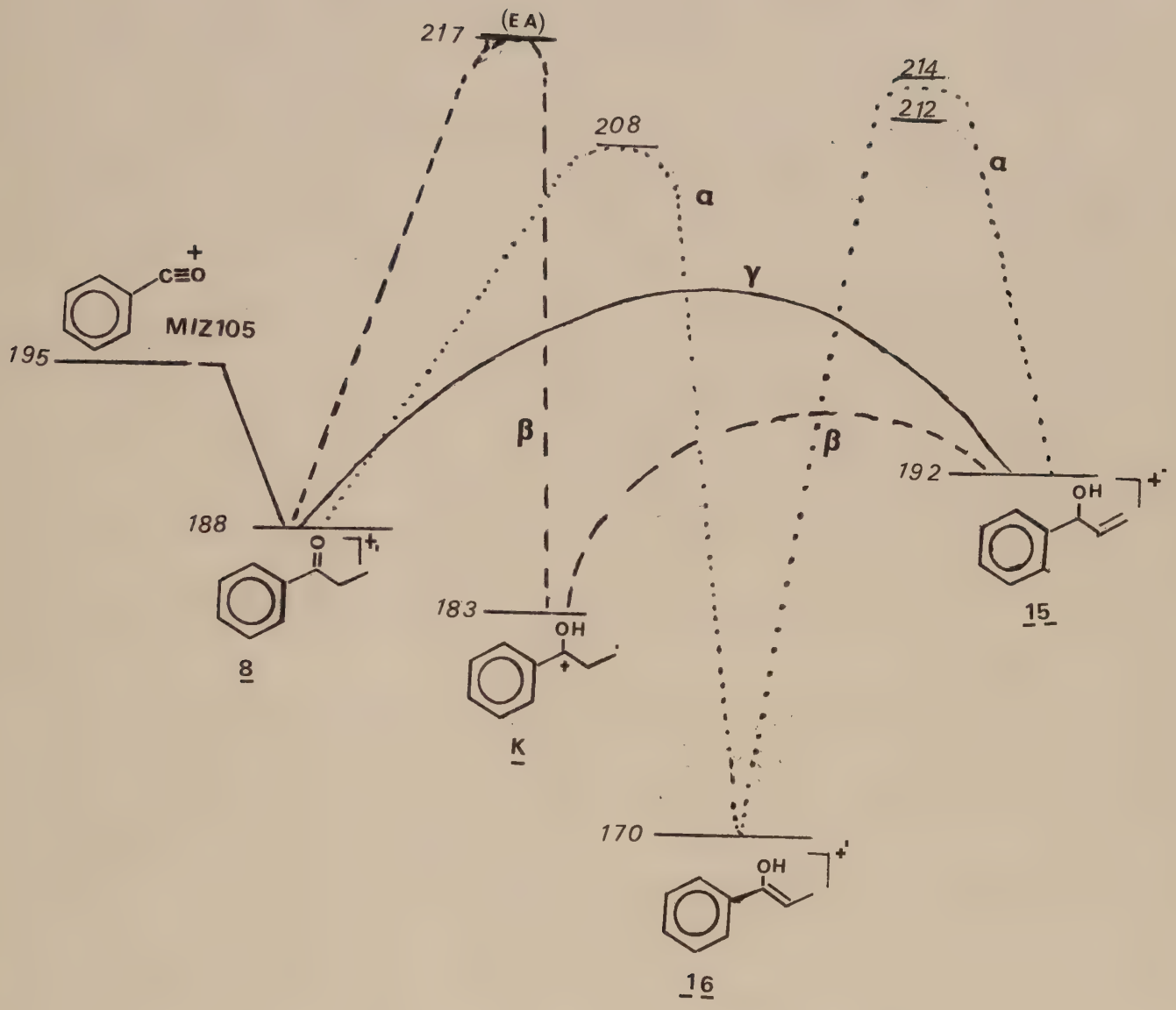


Figure 3 - Profil d'isomérisation et fragmentation du phényl-1 propène-2-ol 15

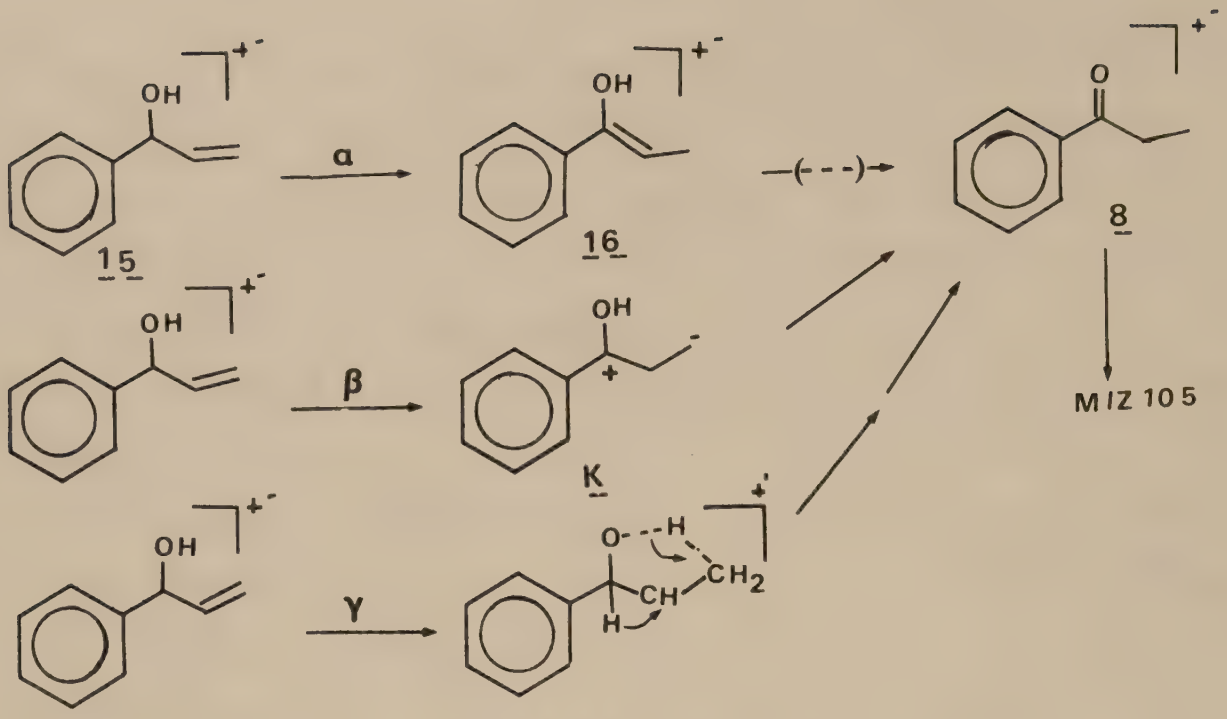


Schéma 8

b/ Le profil réactionnel ne permet pas de trancher entre ces divers mécanismes .

L'énergie d'apparition de l'ion m/z 105 mesurée sur l'alcool 15 donne une valeur supérieure de l'état de transition, soit 217 kcal.mole^{-1} .

Le ΔH_f (ET) de 15 → 16 est de l'ordre de 212 à 214 kcal.mole^{-1} si on extrapole les calculs obtenus sur une réaction du même type à partir du butène-2 ol-1 ou du butène-3 ol-2 . Cette barrière reste compatible avec l'E.A mesurée . L'isomérisation de 16 en 8 nécessite sans doute moins d'énergie (cf. chapitre relatif aux énols) .

L'isomérisation 15 → K ne nécessite que peu d'énergie : les réactions du même type en série aliphatique ne présentent pas d'énergie retour si on en croit les calculs MINDO/3 (14) . Par contre la réaction K → 8 est difficile .

Une valeur supérieure du ΔH_f (ET) de 218 kcal.mole^{-1} est obtenue en reprenant la valeur trouvée par McADOO expérimentalement pour l'énergie requise

au transfert d'un hydrogène primaire en β d'un carbonyle sur celui-ci . On retrouve ici la même valeur . Mais elle est par excès car elle inclut non seulement le déplacement cinétique mais également le déplacement cinétique compétitif. La valeur de 20 kcal.mole^{-1} calculée par MINDO/3 conduit à un état de transition de 208 kcal.mole^{-1} en accord avec les considérations précédentes (14) .

C/ La comparaison des spectres de 15 et de 8 avec ceux de l'énol 16 et de l'alcool 17 permet d'exclure le mécanisme α (tableau 2) .

En effet le spectre de l'énol 16 présente essentiellement deux pics $[M-H]^+$ et $[M-CH_2CH_3]^+$(m/z 133 et 105) . Le pic $[M-C_2H_2O]^+$ (m/z 92) est de très faible intensité, ce qui confirme l'existence d'une barrière 15 ⇆ 16 .

Par contre, le spectre de l'alcool 17 dont l'ouverture donne facilement l'ion K est identique à celui du phényl-1 propène-2 ol 15 : la réaction K ⇆ 15 est facile (schéma 9) :

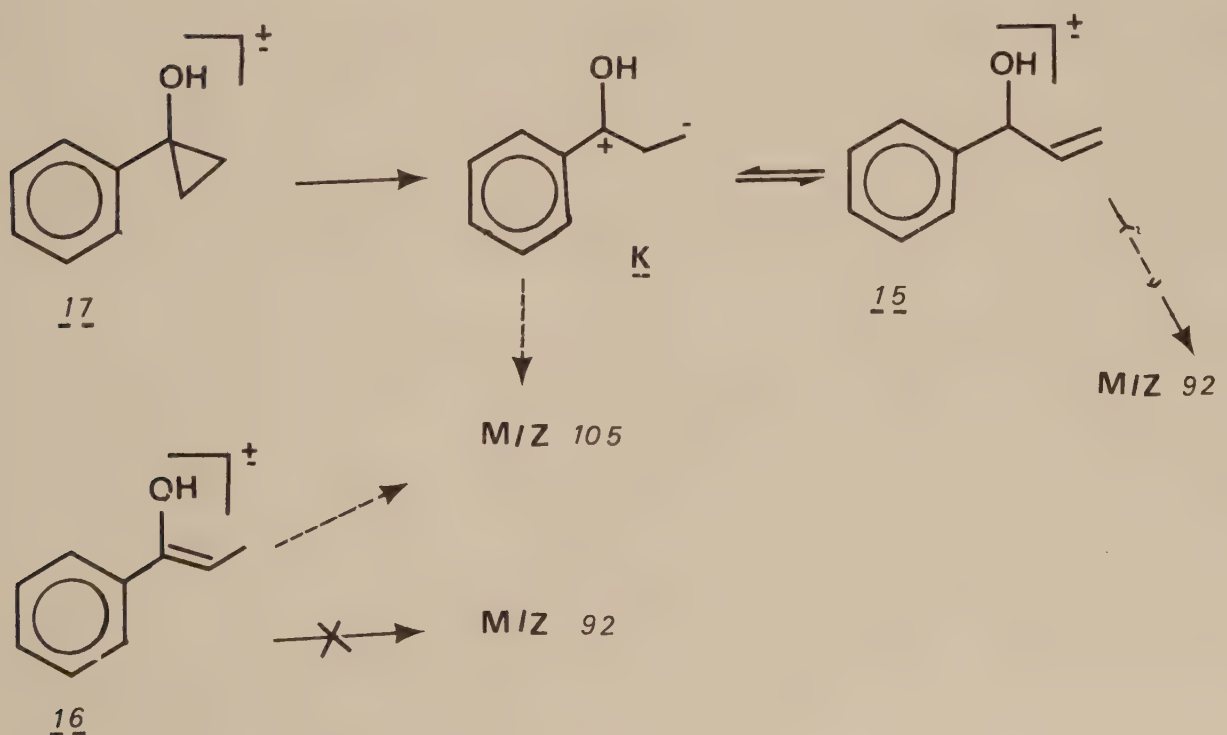


Schéma 9

d/ Les effets isotopiques observés ne peuvent être expliqués par la seule séquence β . En effet si celle-ci rend bien compte du rôle de l'hydrogène hydroxylique, elle ne saurait expliquer celui de l'hydrogène en position 1 (tableau 7) . Par contre, un processus concerté (séquence γ) permettrait d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus .

En conclusion, le mécanisme d'isomérisation s'effectue par un transfert 1-2 d'hydrogènes dans la chaîne et le transfert de l'hydrogène hydroxylique sur le carbone en β du carbonyle .

L'état de transition est situé au-dessus de l'état final : le pic m/z 105 est plus large dans le spectre de l'alcool 15 que dans celui de la cétone 8 (tableau 3) .

CHAPITRE V

ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES EN INDANOLS-1
FRAGMENTATION DE L'INDANOL-1

La présence des pics $[M-CO]^+$ et $[M-H_2O]^+$ de faible intensité dans les spectres des alcools éthyléniques 15 et 18 et la forte intensité de ces pics dans le spectre de l'indanol-1 19 permettent de supposer qu'avant formation des ions $[M-CO]^+$ et $[M-H_2O]^+$, les alcools 15 et 18 s'isomérisent en indanol-1 .

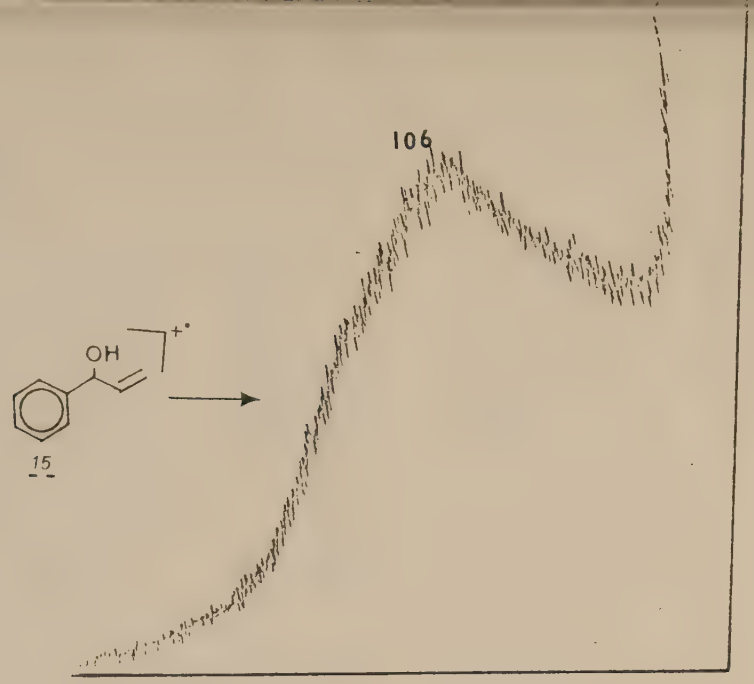
Afin d'examiner la validité d'une telle hypothèse la fragmentation de l'indanol-1 a été étudiée .

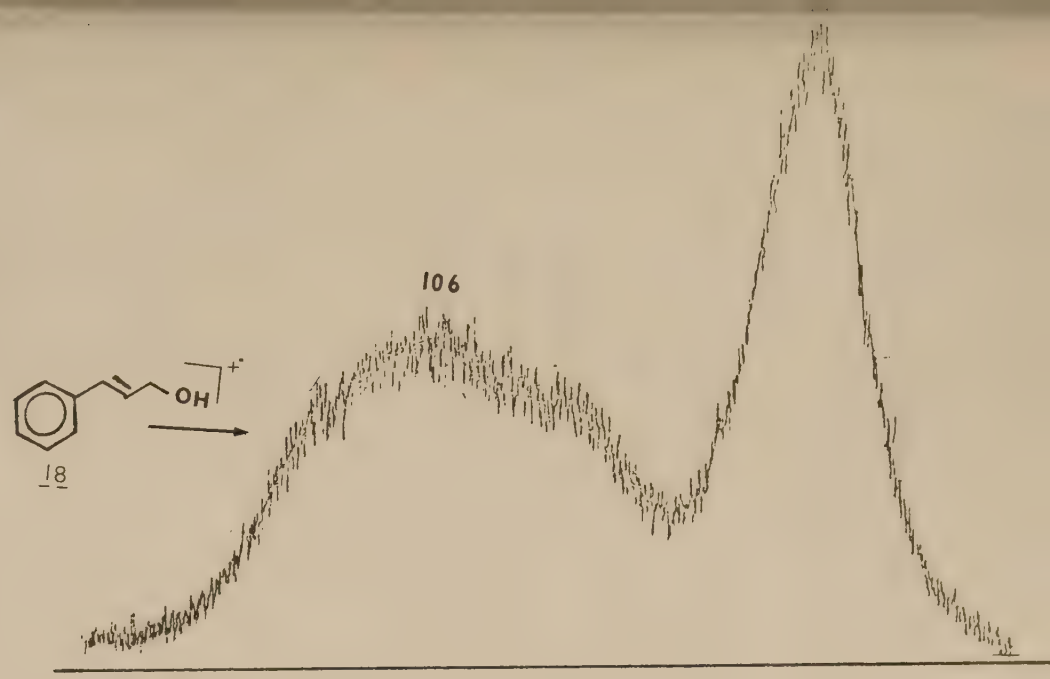
1 - FRAGMENTATION DE L'INDANOL-1 : DONNEES EXPERIMENTALES

Comme les composés 15, 18 ou 11 le spectre MIKE de l'indanol-1 19 présente des pics $[M-H]^+$, $[M-H_2O]$,$[M-CO]^+$, $[M-CHO]^+$ et $[M-C_2H_2O]^+$ (tableaux 2 et 11) . Toutefois les intensités de ces pics sont sensiblement différentes . De plus, les pics ont des largeurs parfois différentes .

Ainsi les pics $[M-CO]^+$, $[M-H_2O]^+$ sont plus fins dans l'indanol-1 Par contre le pic $[M-C_2H_2O]^+$ est légèrement plus large (tableau 4, figures 4 et 5) .

Le pic m/z 106 est uniquement constitué par un ion $[M-CO]^+$ d'après les composés marqués . Il est en fait constitué par deux composantes et découle





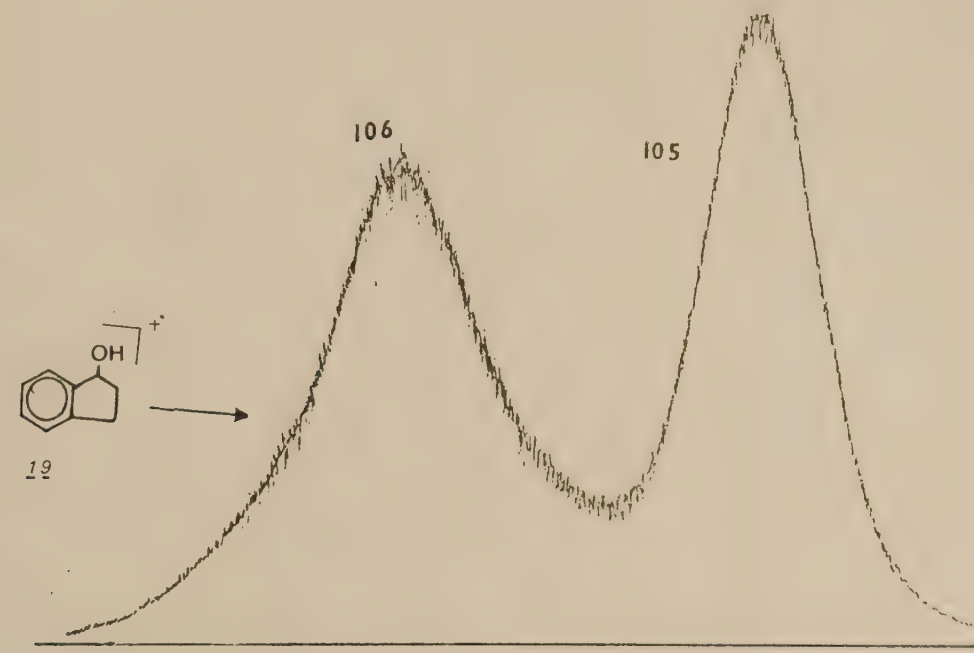
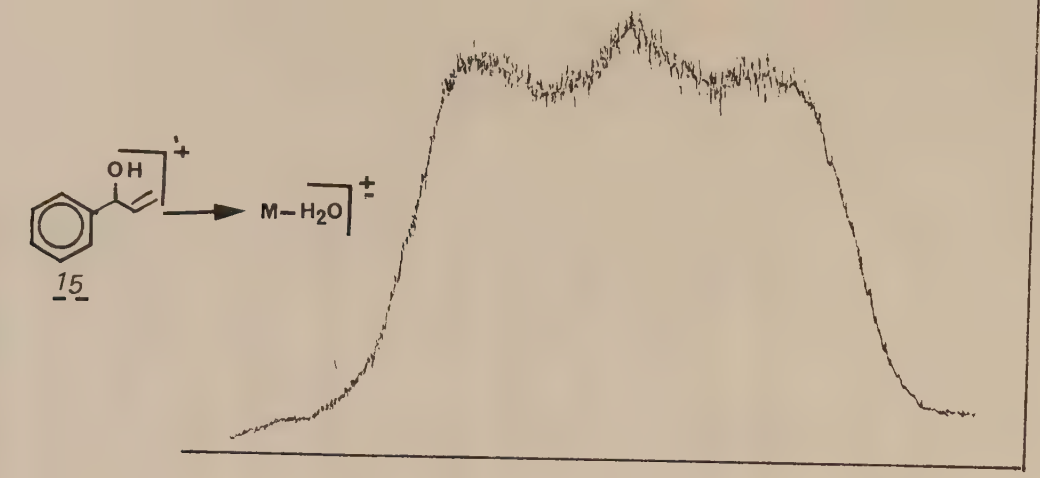
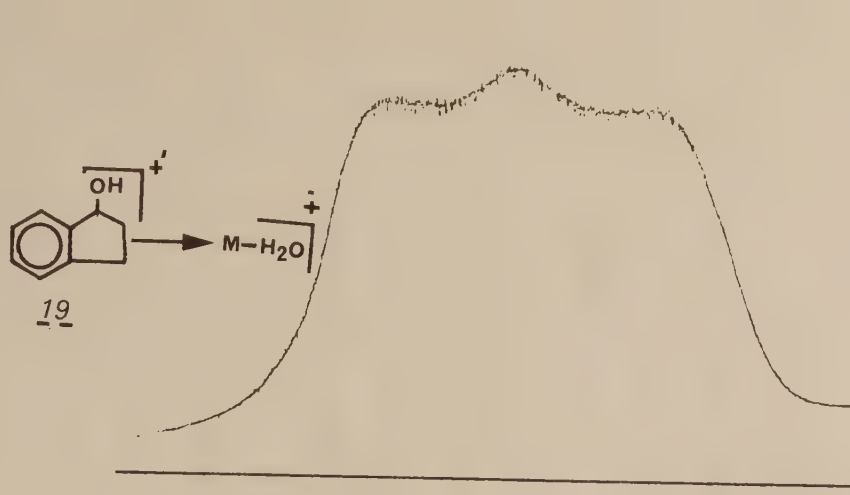
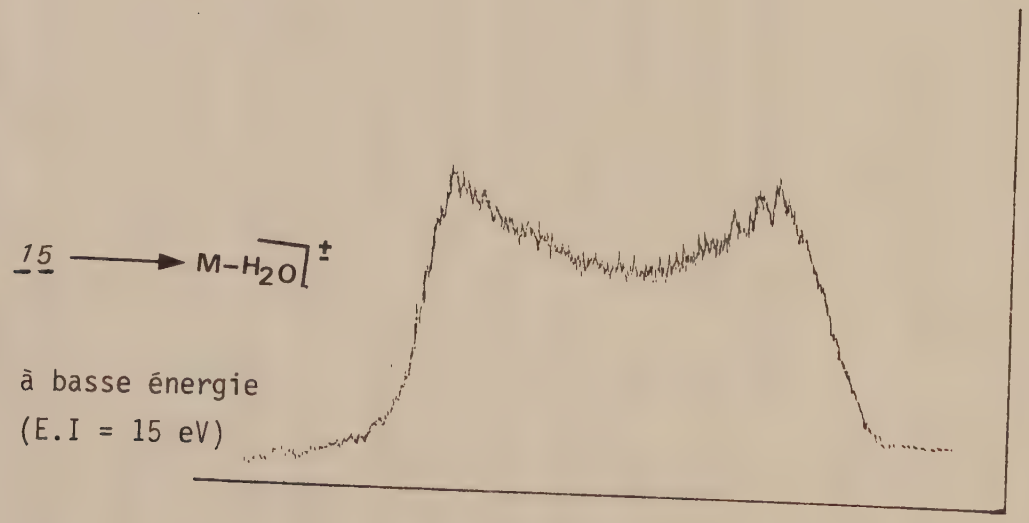


Figure 4 - Profils du pic m/z 106 dans les composés isomères 15, 18 et 19 .







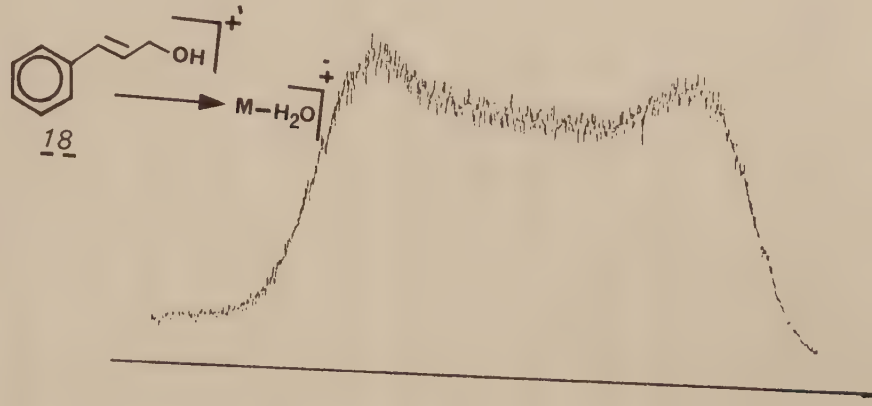


Figure 5 - Profils du pic m/z 116 dans les spectres des composés 15, 18 et 19 .

donc de deux mécanismes (Figure 4) . L'indanol marqué au carbone treize en position 1 montre qu'environ 80 % du carbone éliminé dans CO provient de cette position (tableau 10) .

Le pic m/z 105 est constitué d'un mélange d'ions $[C_6H_5CO]^+$ et $[C_8H_9]^+$. Le spectre MIKE de l'ion métastable m/z 105 formé en première région libre de champs indique que la proportion de $[C_6H_5CO]^+$ est de l'ordre de 70 $\pm$ 10 % et le rapport $\frac{C}{B}$ de 0,40 . Ce rapport a été déterminé à partir de :

- la valeur du rapport entre le pic m/z 77 (105 - 28) et l'intensité du faisceau principal dans le spectre MIKE de l'ion métastable m/z 105 formé en première région libre de champs par fragmentation de l'acétophénone
- la valeur du rapport entre le pic m/z 77 (105 - $[C_2H_2]^+$) et du faisceau principal de l'ion m/z 105 formé dans les mêmes conditions à partir de l'isopropylbenzène . Cette méthode est toutefois imprécise .

Le dérivé 1-^{13}C montre que le carbone en position 1 demeure dans l'ion . Il en est de même de l'hydrogène en cette position (tableau 10) .

Les autres composés marqués confirment l'existence de deux structures, un calcul de $\frac{C}{B}$ effectué sur les mêmes principes que ceux décrits au précédent chapitre conduit à une valeur de l'ordre de 0,60 .

Le pic m/z 116 correspond à la perte d'eau . Ce pic est composite et identique à celui observé pour l'alcool 15 (Figure 5) .

A basse énergie ($\simeq$ 15 eV) la composante centrale disparaît et le pic ainsi obtenu est identique à celui que présentent à 70 eV, les spectres MIKE de l'alcool cinnamique 18 et de l'indanol-2 20 (tableaux 2 et 4, figure 5).

Le tableau 11 fournit les intensités relatives des pics dans les composés deutériés . On peut notamment observer, d'après les rapports des intensités :

- qu'un deutérium en position 1 abaisse les intensités des pics A (m/z 92) et D (m/z 106)
- qu'un deutérium sur l'hydroxyle abaisse l'intensité des pics B + C .

Enfin, dans les spectres MIKE effectués à basse tension (≃ 15 eV) les pics E $[M-H_2O]^+$ et B $[M-C_2H_5]^+$ s'agrandissent tandis que les pics A et D tendent à disparaître .

2 - FRAGMENTATION DE L'INDANOL-1 : TENTATIVE D'INTERPRETATION

En l'absence actuelle de dérivés deutériés en position 3 et sur le noyau, les considérations qui suivent ne constituent qu'une tentative d'interprétation. L'existence de pics ayant des formules brutes différentes et pour une même composition des formes composites, la superposition des pics dans les composés marqués, la pluralité des mécanismes et des modes d'isomérisation, la difficulté d'interprétation des effets isotopiques (qui agissent différentiellement suivant les mécanismes) rendent les interprétations difficiles .

Toutefois les spectres de cinq composés marqués au deutérium et un, au carbone treize, permettent d'avancer certaines hypothèses plausibles .

2 - 1 Perte de CO

La composante majoritaire du pic $[M-CO]^+$ provenant de l'indanol-1 est fine contrairement à ce qui est observé pour tous les autres composés . Ce pic disparaît quand l'énergie s'abaisse, ce qui n'est le cas, ni de l'aldéhyde 12, ni de l'indanol-2 20 ou de l'alcool 15 (figure 4) .

Il ne semble donc pas, du moins en ce qui concerne le mécanisme majoritaire, que celui-ci suppose une isomérisation préalable en l'un des composés déjà cités .

La réaction suppose le transfert de deux hydrogènes et l'ouverture du cycle ; elle s'effectue sans effet isotopique dans l'indanol O-deutérié mais avec un très fort effet quand il est marqué en position 1 : le transfert de cet hydrogène constitue l'étape lente de la réaction .

Le mécanisme représenté schéma 10 suppose l'ouverture du cycle puis le transfert de l'hydrogène hydroxylique donnant l'aldéhyde 14 . Un tel transfert qui correspond à la migration d'un hydrogène en position δ dans un composé carbonylé ne demande que peu d'énergie (< 10 kcal.mole^{-1}) (17) (18) .

C'est bien l'étape de transfert de l'hydrogène aldéhydique (qui correspond à l'hydrogène en position 1 dans l'indanol) qui constitue l'étape lente de la fragmentation .

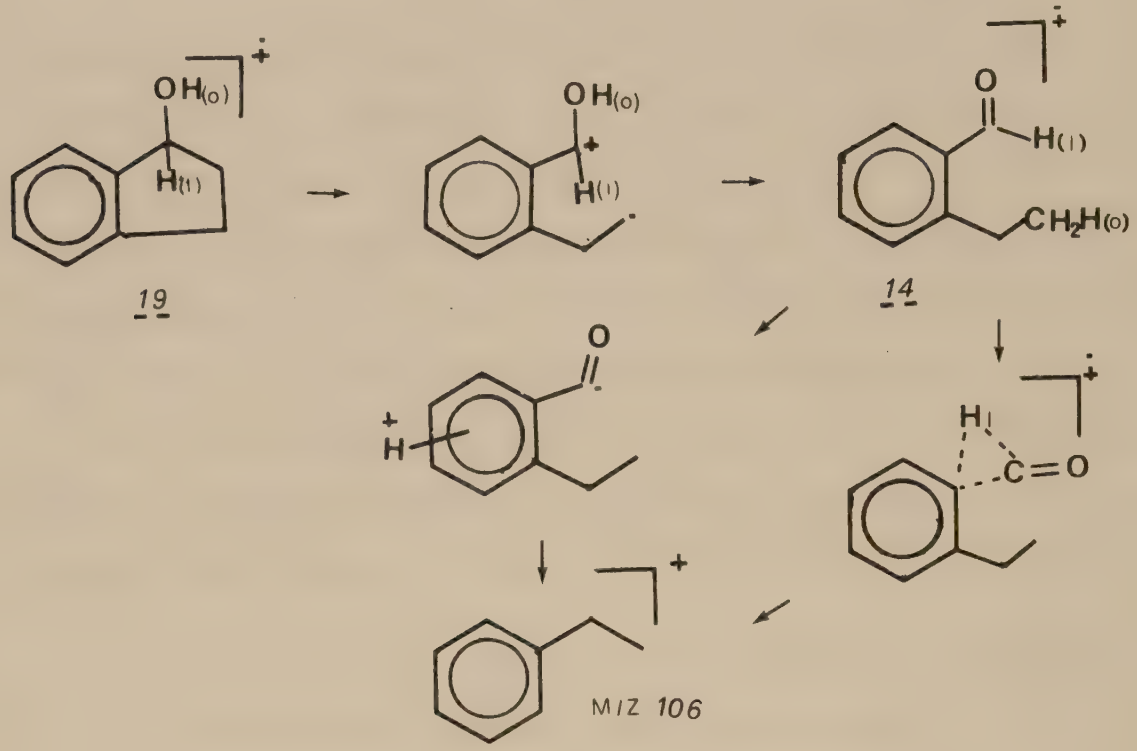


Schéma 10

2 - 2 Perte d'HCO

La perte d'HCO se fait avec rétention du carbone en position 1 : elle ne découle donc pas d'une isomérisation en alcools 15 et 18 puis en aldéhyde 11 . Elle suppose la rupture de la liaison CO (tableau 10) .

Elle s'effectue également avec rétention majoritaire de l'hydrogène en position 1 mais l'existence d'échanges de certains hydrogènes (difficiles à préciser du fait de la superposition des pics B et C) ne permet pas de tirer plus d'informations des composés deutériés .

Le mécanisme le plus plausible (schéma 11) est une cyclisation en forme isochromane . L'étude de ce composé permettra d'affiner l'interprétation .

Tableau 10 - Déplacement des pics dans les spectres des dérivés marqués de l'indanol-1 19

	m/z	105	106	107	108	109	$M-H_2O]^+$	$M-DHO]^+$	$M-D_2O]^+$
19		56,5	43,5	-	-	-	100	-	-
19a	1 ^{13}C	2,5	81	16,5	-	-	100	-	-
19b	1-d_1	5	71,5	23,5	-	-	99	-	-
19c	2,2-d_2	26	5	11	57	-	75	25	-
19d	O-d_1	28	18	53	-	-	20	80	-
19e	O,1-d_2	1	42	23,5	34	-	20	80	-
19f	O,2,2-d_3	23,5	3,5	9	13,5	50	16	73	11

Tableau 11 - Intensités relatives des pics dans les spectres MIKE des composés marqués de l'indanol-1 19

m/z 92, A, $[M-C_2H_2O]^+$

m/z 105, B, $[M-C_2H_5]^+$

m/z 105, C, $[M-CHO]^+$

m/z 106, D, $[M-CO]^+$

m/z 116, E, $[M-H_2O]^+$

		A	B + C	D	E	$\frac{D}{B+C}$	$\frac{D}{A}$	$\frac{E}{D}$	$\frac{E}{B+C}$	$\frac{B+C}{A}$
19		24	31	29	16	0,9	1,2	0,55	0,50	1,3
19b	1-d_1	12	45	13	30	0,3	1,1	2,3	0,65	3,7
19c	2,2-d_2	21	29	37	13	1,3	1,75	0,35	0,45	1,4
19d	O-d_1	25	26	30	19	1,15	1,2	0,65	0,73	1,05
19f	O,1-d_2	12	35	16	37	0,45	1,3	2,3	1,05	2,9
19g	O,2,2-d_3	20	31	31	18	1	1,55	0,6	0,6	1,55

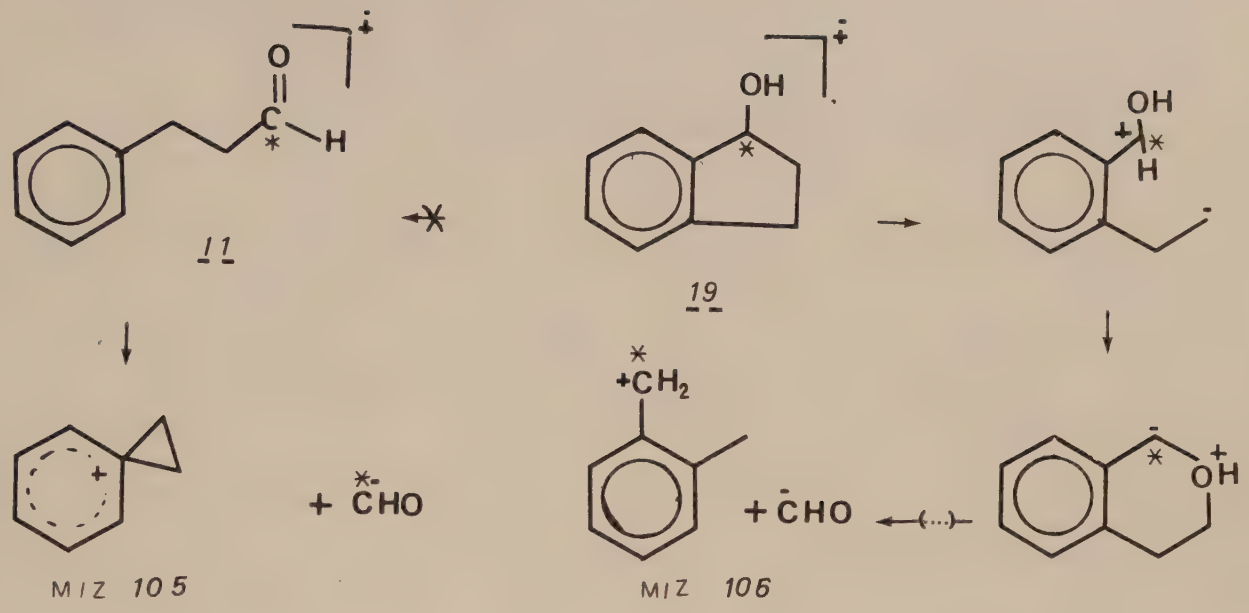


Schéma 11

2 - 3 Perte d'H_2O

Le pic observé est composite dans le spectre MIKE à 70 eV (figure 5) . Toutefois à 15 eV la composante centrale disparaît . Cette composante centrale disparaît aussi dans le spectre à 70 eV du dérivé deutérié en position 1, ce qui indique que le transfert de cet hydrogène lors de la formation de l'ion correspondant est accompagné d'un effet isotopique . Du fait de la superposition des pics H_2O, HDO et D_2O, de l'existence de deux composantes, il est difficile de préciser le déplacement des pics dans les composés polydéutériés . Les résultats du tableau 10 ne sont qu'approximatifs . On peut constater que l'hydrogène en position 1 demeure totalement dans l'ion tandis que l'hydrogène hydroxylique est éliminé de même qu'une fraction minoritaire des hydrogènes en position 2 .

Le spectre CA de l'ion $[M-H_2O]^+$ est identique à celui du spectre de l'indène . Ce résultat plaide en faveur d'une telle structure, au demeurant la plus stable, sans pour autant constituer une preuve absolue .

En l'absence de dérivés deutériés en position 3 ou sur le noyau, cette structure de l'ion formé est le seul argument expérimental en faveur de l'élimination d'un hydrogène en position 3 .

Les intensités relatives des pics ne permettent pas de tirer des conclusions quant au mécanisme . La valeur plus élevée du rapport E/D (tableau 11) dans le dérivé 1-d est simplement due à l'effet isotopique lors de la formation de l'ion D et non celle de l'ion E $[M-H_2O]^+$. Pour les autres positions, aucun effet net n'apparaît .

Enfin la forte largeur du pic indique non seulement un état de transition très au-dessus de l'état final mais également une forme tendue de cet état de transition .

A partir de ces données, le mécanisme le plus probable est représenté schéma 12 . Il y a étirement de la liaison (C_1 - C_2) accompagné d'un transfert sur l'hydroxyle de l'hydrogène en position 3 . La perte d'eau s'accompagne d'une migration concertée 1-2 d'hydrogène donnant l'ion indène . Les intermédiaires figurant dans le schéma ne sont donnés que pour visualiser un mécanisme dont les diverses étapes sont quasi-concertées .

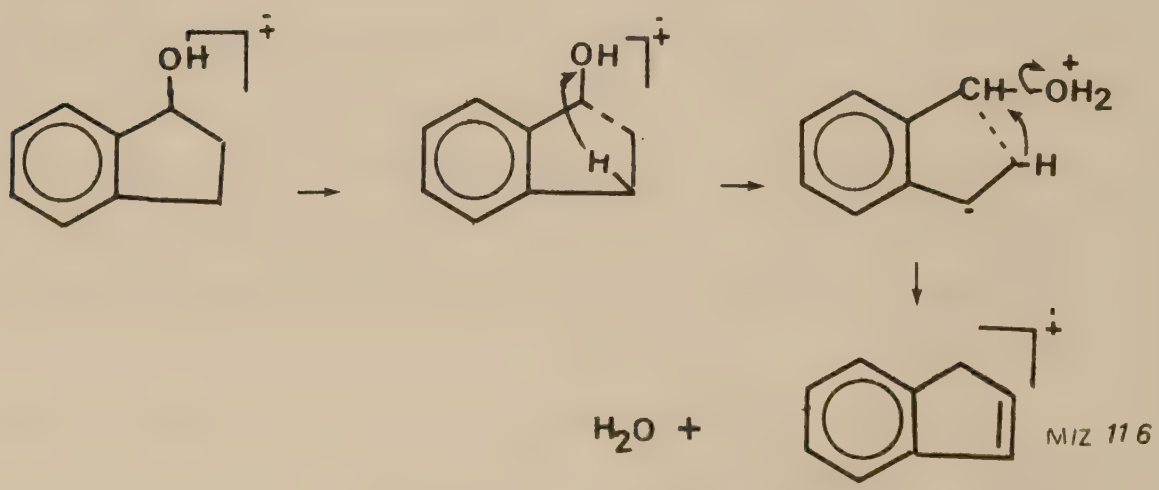


Schéma 12

2 - 4 Isomérisation en phényl-1 propène-2 ol-1

La formation des ions A m/z 92 et B m/z 105 $[M-C_2H_5]^+$ suppose une isomérisation en phényl-1 propène-2 ol-1 15 (schéma 13 : séquence α ou β) :

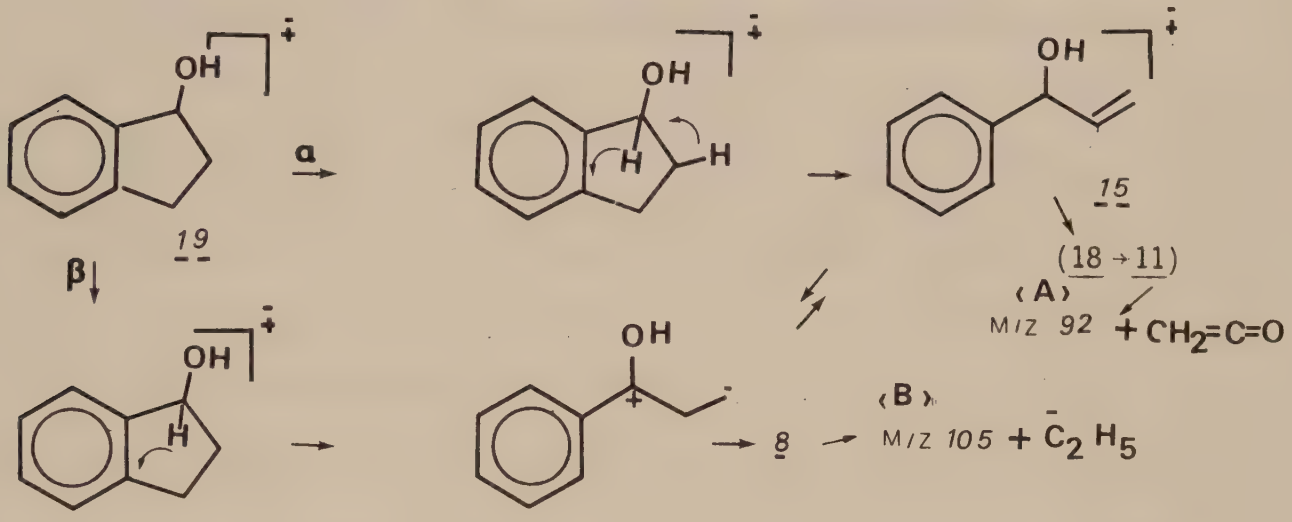


Schéma 13

L'existence d'un effet isotopique très marqué pour la formation de l'ion A dans le dérivé 1-d (tableau 11) et son absence apparente pour l'ion B indiquent que lors de la fragmentation 19 ⇆ 15 → A le transfert de l'hydrogène en 1 est l'étape déterminante de la rupture et donc que l'état de transition de l'isomérisation 19 ⇆ 15 se situe au-dessus de l'état final correspondant à l'ion A .

La valeur plus élevée de $T_{0,5}$ (A) dans l'indanol 19 par rapport à celle observée dans les alcools 15 et 18 conforte un tel mécanisme .

L'absence apparente d'effet isotopique lors de la formation de l'ion B est en accord avec la valeur plus élevée du ΔH_f de l'état final correspondant à cet ion (cf. chapitres précédents) : l'état de transition de 19 ⇆ 15 est alors en dessous de l'état final .

Le taux élevé de rétention de l'hydrogène en position 1 dans l'ion B

est en accord avec le mécanisme proposé (tableau 9) . De même, comme on doit s'y attendre, la formation de l'ion A, m/z 92 s'accompagne d'un échange statistique des hydrogènes .

3 - ISOMERISATION DES ALCOOLS 15 ET 18 EN INDANOL-1 19

Les pics de faible intensité $[M-H_2O]^+$, $[M-CHO]^+$ et $[M-CO]^+$ observés dans les spectres des dérivés 15, 18 ou 11 n'ont pas été interprétés lors des chapitres précédents . Ces mêmes pics étant relativement plus intenses dans le spectre de l'indanol-1 19, il apparaît plausible que leur formation à partir de 15 ou 18 suppose une isomérisation préalable en indanol .

a/ La perte d'eau

A 70 eV le pic $[M-H_2O]^+$ dans le spectre du phényl-1 propène-2 ol 15 a même forme que celui de l'indanol-1 . La courbe $\eta(T)$ présente nettement deux maxima . Les valeurs de T les plus probables pour les dérivés 15 et 19 sont respectivement : T_p = 0,032 eV et T_p = 0,03 .

On peut observer que la composante large est identique pour l'alcool cinnamique 15 et le phényl-3 propanal 11 .

Par ailleurs, si la valeur de $T_{0,5}$ est légèrement plus forte pour les alcools 15 et 18 que pour l'indanol-1, la distance entre les deux cornes de la composante large est identique dans tous les composés .

On peut donc déduire que la perte d'eau résulte d'un même mécanisme après isomérisation en une forme commune, celle-ci étant, soit l'indanol, soit une forme qui en découle comme le suggèrent les valeurs de $T_{0,5}$.

Le tableau 8 donne les déplacements des pics dans les composés deutériés de 15 . On peut tout d'abord constater qu'avant isomérisation en indanol et perte d'eau, il y a échange des hydrogènes : le taux d'ions $[M-H_2O]^+$ (par

rapport à $[M-DHO]^+$ et $[M-D_2O]^+$) est d'autant plus faible que le nombre d'atomes de deutérium dans la molécule est grand .

Par ailleurs, la somme du nombre de deutériums éliminés dans le pic $[M-H_2O]^+$ dans les différents composés marqués est de 1,35 alors que deux atomes devraient être éliminés . Il y a donc un important effet isotopique et le caractère spécifique ou non des échanges est difficile à montrer (tableau 8) .

La fragmentation 15 → $[M-H_2O]^+$ est donc précédée d'une isomérisation 15 → 19 et s'accompagne d'un effet isotopique important lors de la rupture .

b/ Elimination d'HCO

L'élimination d'HCO à partir de 15 s'effectue majoritairement avec rétention du carbone treize en position 1 (tableau 8) . Elle ne peut donc s'expliquer par une isomérisation 15 ⇆ 11 (schéma 14) . Elle s'interprète parfaitement par le réarrangement 15 ⇆ 19 qui conduit à l'élimination de CHO avec rétention du carbone en position 1 (vide supra) :

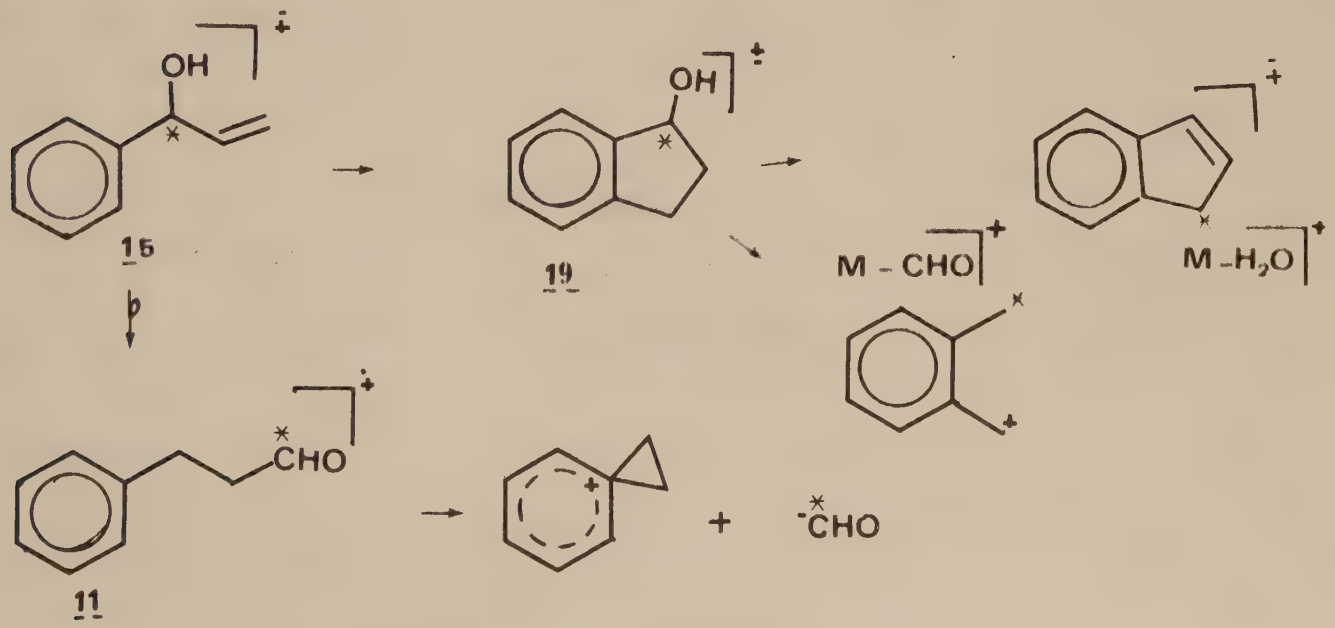


Schéma 14

c/ Elimination de CO

Le pic $[M-CO]^+$ dans les alcools 15 et 18 est un pic de faible intensité qui est donc susceptible de se former dans une zone énergétique où il y a compétition entre fragmentation et isomérisation . Les formes et les largeurs des pics $[M-CO]^+$ (figure 4) sont différentes dans les spectres de ces deux alcools, ce qui laisse supposer des mécanismes différents .

Par contre, le pic obtenu pour l'alcool 15 semble avoir une valeur T_p proche de celle de la composante large du pic $[M-CO]^+$ de l'indanol, mais l'imprécision de la courbe $\eta(T)$ (figure 4) ne permet pas de conclure avec certitude . On peut envisager deux mécanismes α et β (schéma 15) :

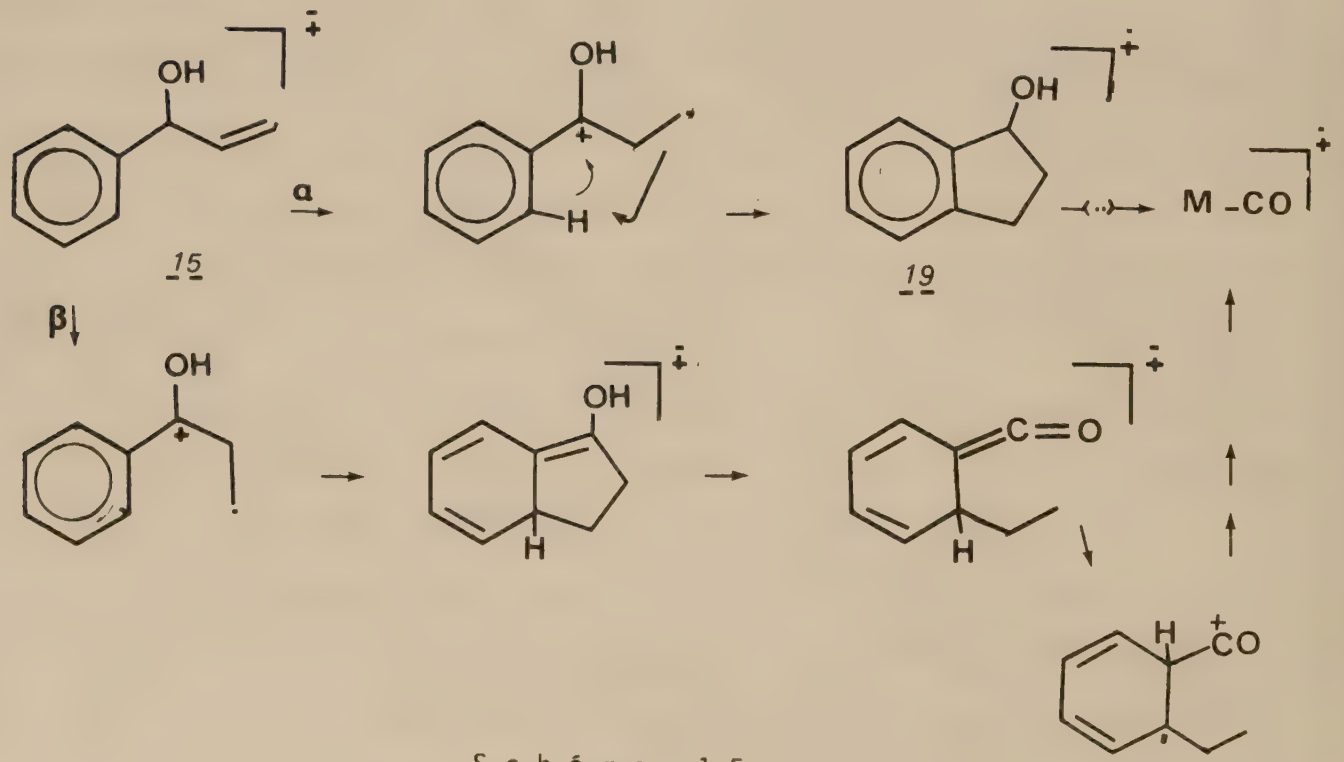
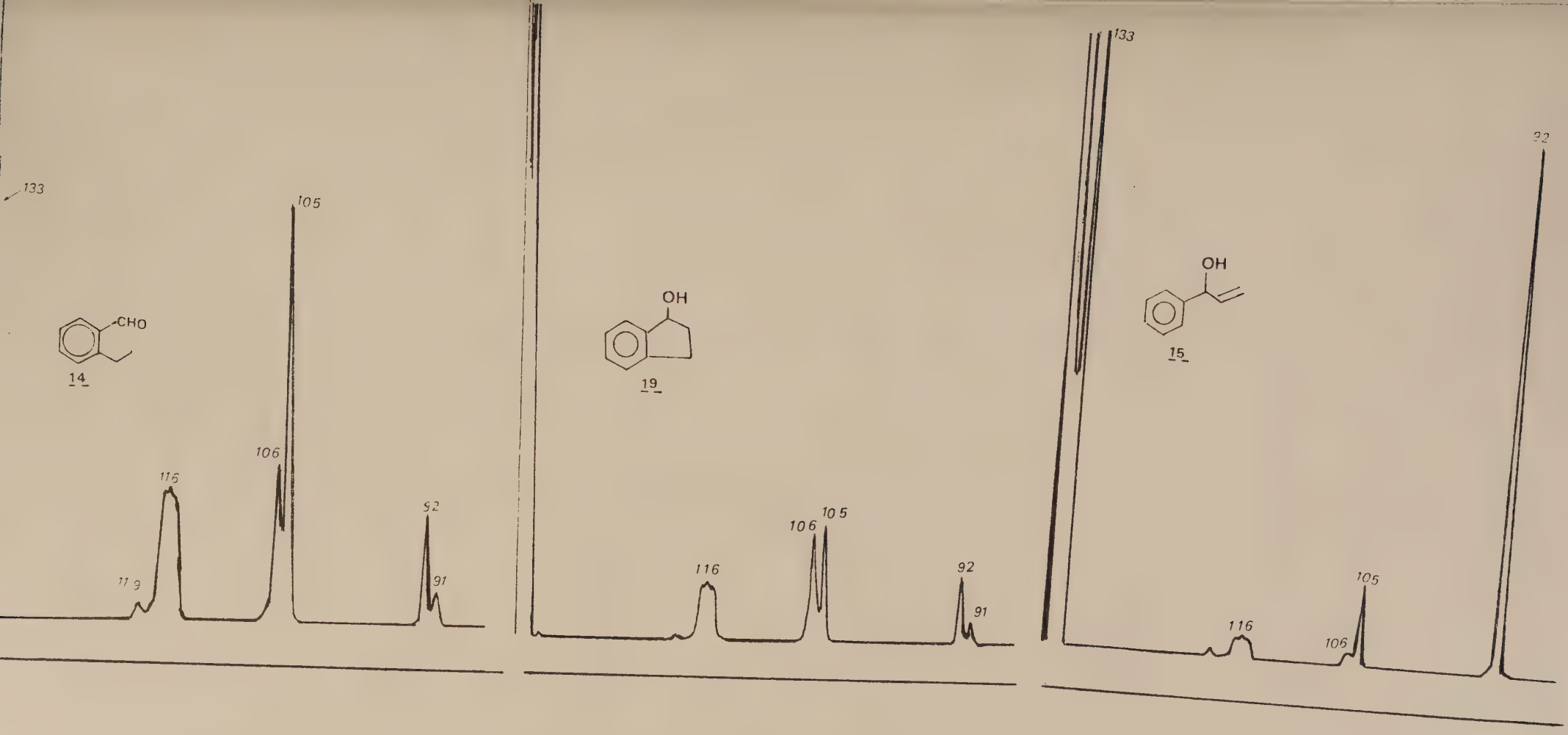
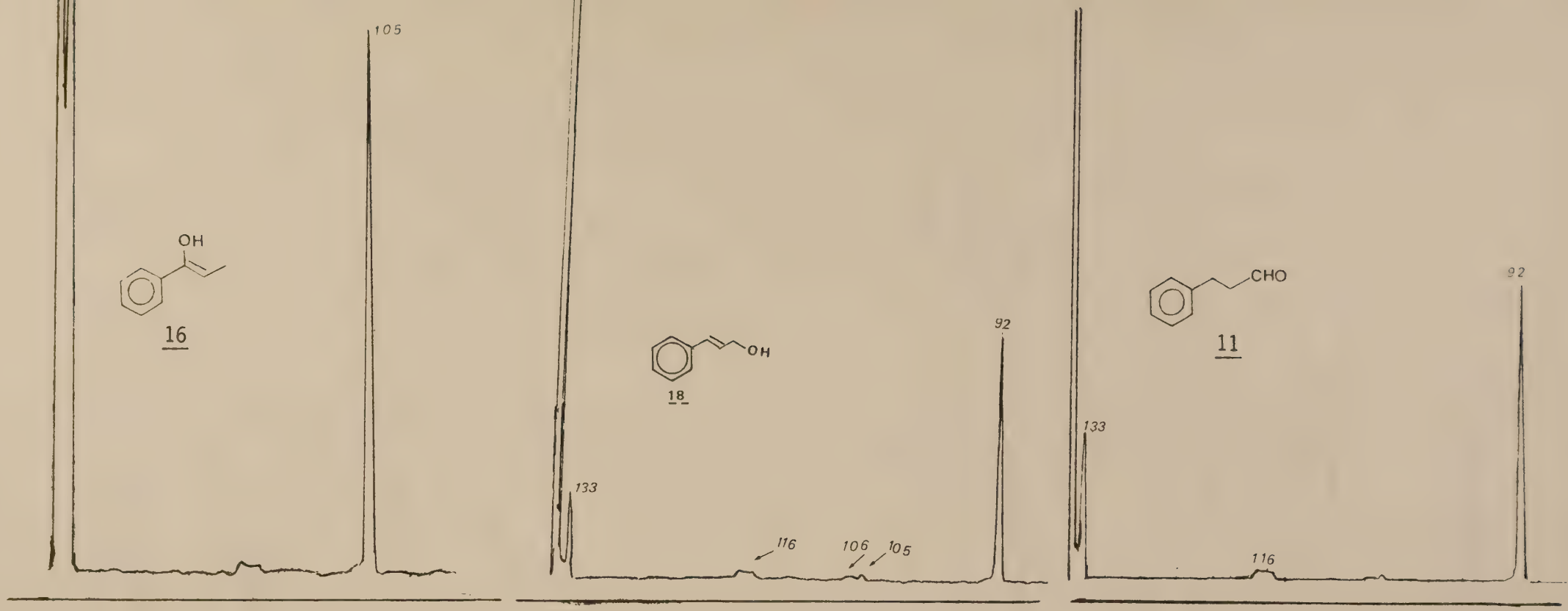


Schéma 15

Le pic $[M-CO]^+$ disparaissant dans le spectre MIKE à basse énergie dans l'indanol-1 19 ce qui n'est pas le cas pour l'alcool 15, le mécanisme β semble donc plus probable .



Spectres MIKE des composés isomères 14, 19 et 15



Spectres MIKE des composés isomères 16, 18 et 11

CHAPITRE VI

OUVERTURE REVERSIBLE DE L'INDANOL-2 EN FORME ALDEHYDIQUE

Le spectre MIKE de l'indanol-2 20 se distingue nettement de ceux de presque tous les isomères portant une fonction oxygénée en α ou γ du noyau aromatique . Par contre, il est très proche de celui de l'aldéhyde β-phénylé 13 : la réaction 13 $\rightleftarrows$ 20 est facile, elle conditionne la fragmentation de l'indanol-2 :

20 13

1 - DONNEES EXPERIMENTALES

Les spectres de 13 et 20 sont pratiquement identiques (tableau 2)(fig.6). Les pics ont même largeur (tableau 4) . A la perte d'eau (m/z 116) correspond un pic très large, creusé, dont les cornes sont très marquées . La valeur $T_{0,5} = 810 \pm 5$ meV indique une forte transformation d'énergie interne en énergie cinétique et donc une valeur élevée de l'énergie d'activation retour (> 17 kcal. $mole^{-1}$) . Il apparaît également qu'il n'existe qu'un seul mécanisme de perte d'eau (figure 6) .

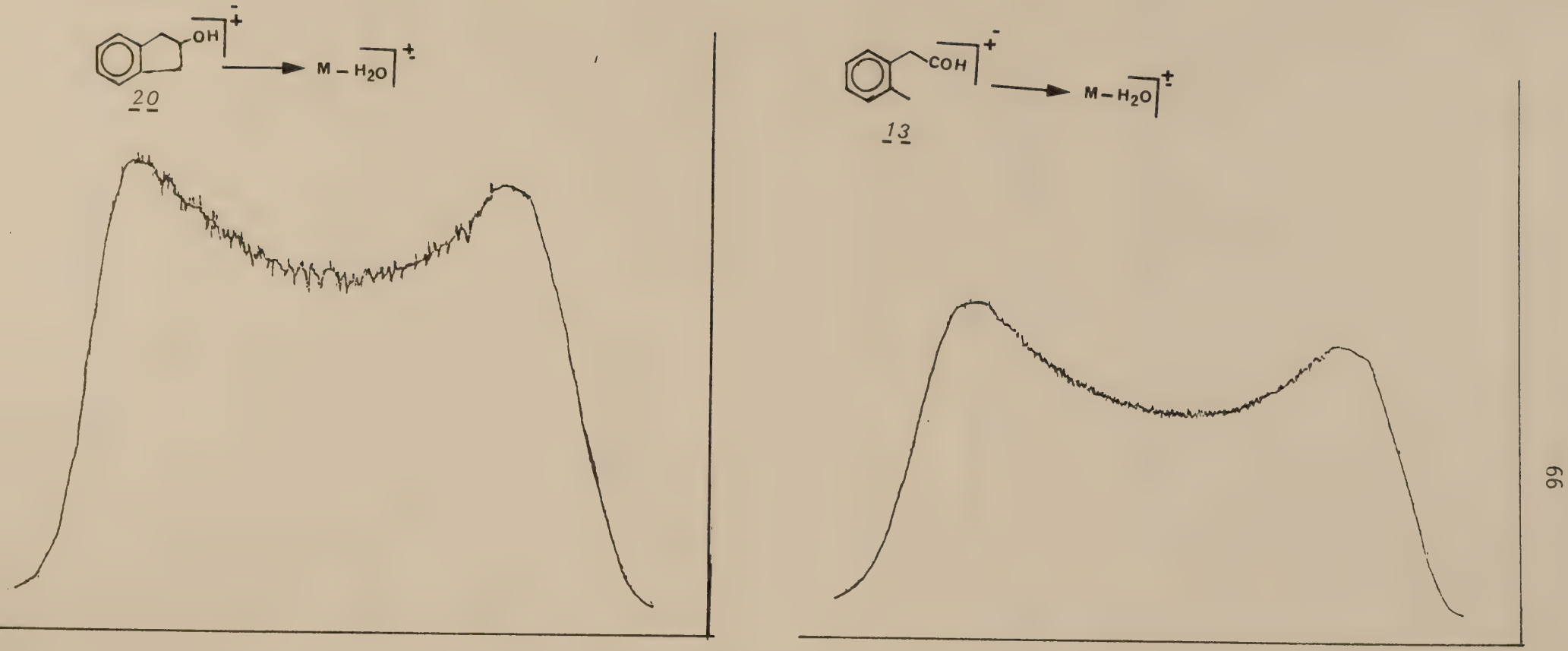


Figure 6 - Profils du pic métastable $[M-H_2O]^{+\cdot}$ dans les spectres des isomères 13 et 20 .

A l'inverse le pic m/z 105 $[M-CHO]^+$ est fin, ce qui laisse présager une valeur très faible de l'énergie retour . Si le pic m/z 106 $[M-CO]^+$ a la même largeur, il n'a pas exactement la même forme dans les deux composés . Alors que dans le spectre de l'aldéhyde, ce pic est très plat, une composante de faible importance mais correspond à une moindre valeur de T, apparaît dans celui de l'indanol-2 (figure 7) .

Cette différence entre les valeurs de T pour les pics $[M-CO]^+$ et $[M-CHO]^+$ permet de préciser leur déplacement dans les composés deutériés . Le tableau 12 montre tout d'abord l'existence d'effets isotopiques très importants lors de la fragmentation :

- ainsi tous les dérivés marqués de l'indanol-2 présentant un deutérium en position 2 conduisent à un ion $[M-CO]^+$ dont l'intensité est deux fois moindre (tableau 12) .
- le rapport $[M-H_2O]^+/[M-HCO]^+$ varie d'un facteur 6 suivant le nombre et la position des deutériums .

On peut donc constater (tableau 12) :

- que l'hydrogène en position 2 joue un rôle particulier et n'est sans doute pas impliqué dans l'élimination d'eau
- que les hydrogènes en positions 1 et 3 et l'hydrogène hydroxylique jouent des rôles identiques : le rapport $([M-H_2O]^+/[M-CHO]^+)$ est proportionnel au nombre de deutériums en ces positions, les hydrogènes s'échangent rapidement avant rupture .

Le déplacement du pic $[M-H_2O]^+$ dans les composés marqués (tableau 13) confirme la faible participation de l'hydrogène en position 2 (comparaison de 20 et 20b, 20a et 20e, 20f et 20g) .

Les hydrogènes du noyau (20g) participent également à l'élimination d'eau mais leur contribution n'excède pas 6 % . L'existence d'un effet isotopique,

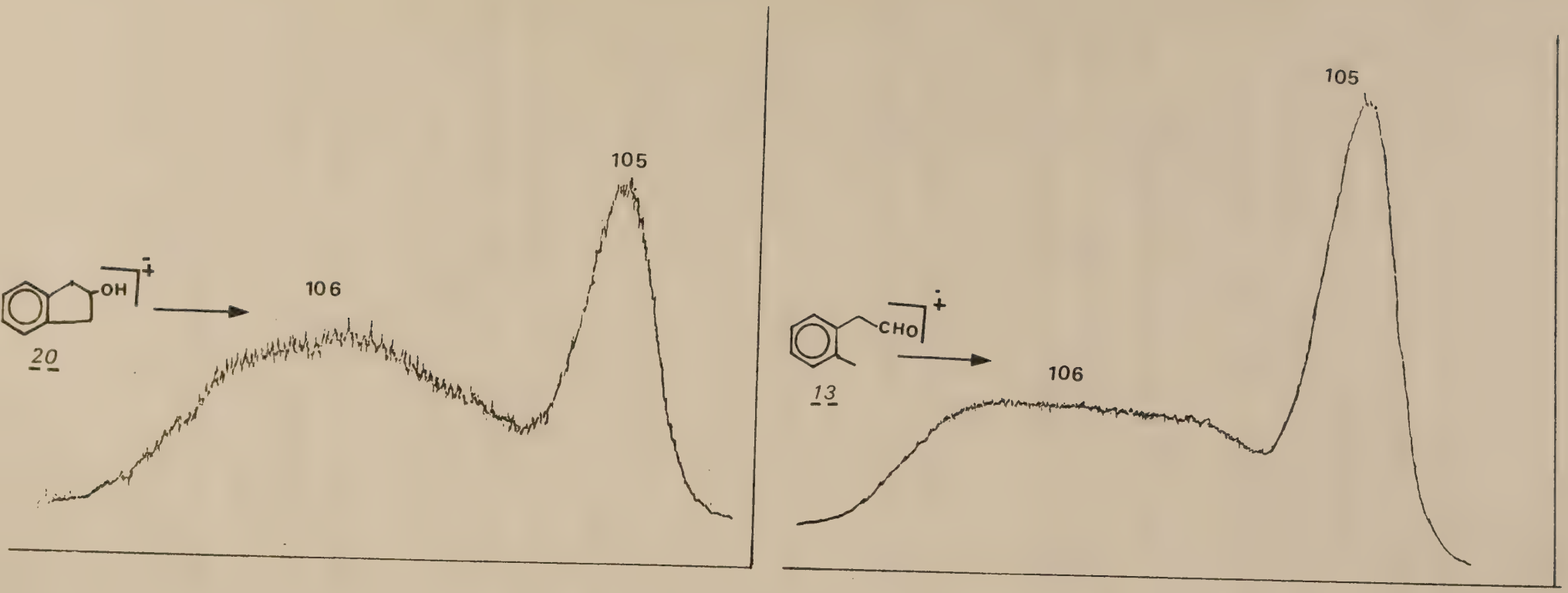


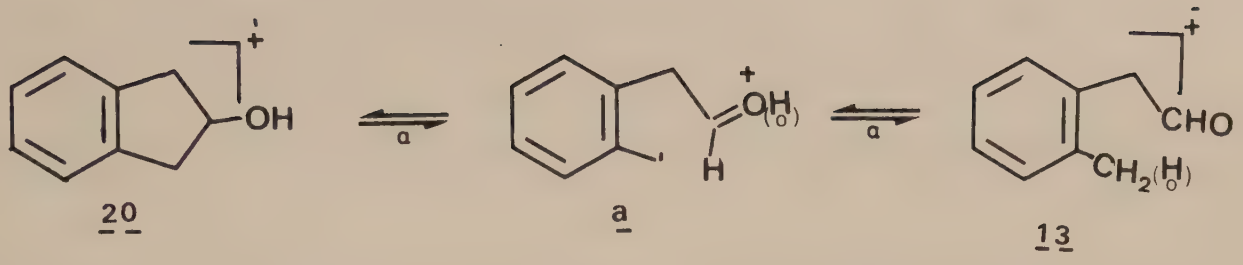
Figure 7 - Profils des ions métastables m/z 106 et m/z 105 dans les spectres des composés isomères 13 et 20 .

Tableau 12 - Intensités relatives des pics dans les composés deutériés de 13 et 20

		$[M-CHO]^+$	$[M-CO]^+$	$[M-H_2O]^+$	$\frac{[M-H_2O]^+}{[M-CHO]^+}$
20		38	18	44	1,15
20a	$0\text{-}d_1$	42	17	40	0,95
20b	$2\text{-}d_1$	43,5	9,5	47	1,08
20c	$1,1,3,3\text{-}d_4$	55	18	28	0,51
20d	$1,1,2,3,3\text{-}d_5$	61	10	29	0,47
20e	$0,2\text{-}d_2$	42	11	47	1,12
20f	$0,1,1,3,3\text{-}d_5$	68,5	19	14,5	0,22
20g	$0,1,1,2,3,3\text{-}d_6$	71	10	14	0,20
13		35	13	52	1,48
13a	$2\text{-}d_1$	43	13	44	1
13b	$2,2\text{-}d_2$	55	16	29	0,52

Tableau 13 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des composés marqués de 20 et 13 (entre parenthèses : les répartitions calculées pour un échange statistique de 5 hydrogènes : voir texte)

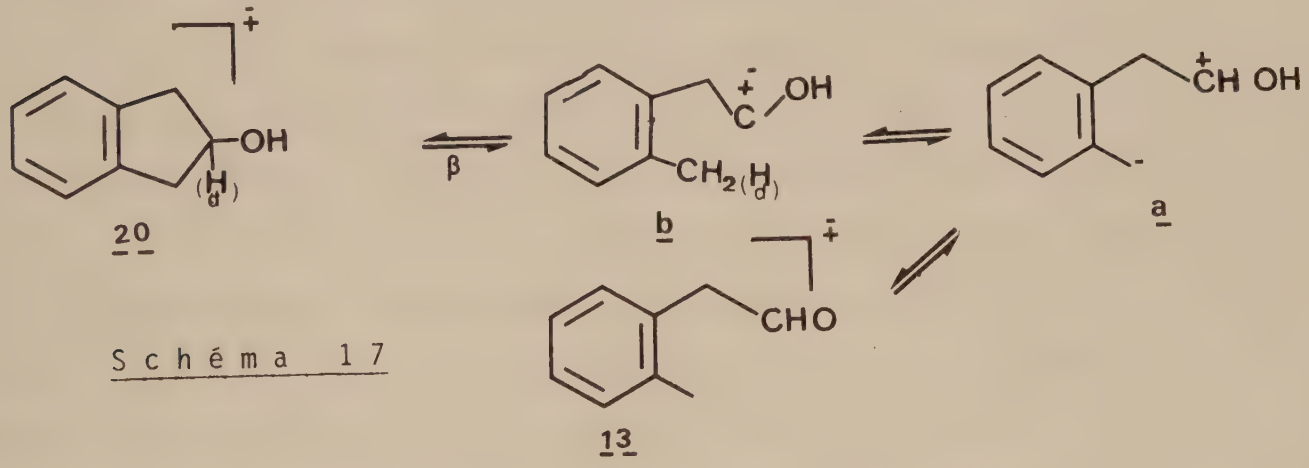
		$[M-H_2O]$	[M-HDO]	$[M-D_2O]$
20		100 (100)	-	-
20a	$0\text{-}d_1$	74 (60)	26 (40)	-
20b	$2\text{-}d_1$	98 (100)	< 2	-
20c	$1,1,3,3\text{-}d_4$	15	56	29
20d	$1,1,2,3,3\text{-}d_5$	< 2	62 (40)	36 (60)
20e	$0,2\text{-}d_2$	68 (60)	32 (40)	-
20f	$0,1,1,3,3\text{-}d_5$	-	20	80
20g	$0,1,1,2,3,3\text{-}d_6$	-	12	88
13		100	-	-
13a	$2\text{-}d_1$	72 (60)	28 (40)	
13b	$2,2\text{-}d_2$	47 (30)	49 (60)	4 (10)



20 a 13

Schéma 16

Ce processus α rapide est en compétition avec un mécanisme β beaucoup plus lent supposant le passage par une forme carbène ionisé b dont la stabilité a été montrée (14) en série aliphatique (schéma 17) :



20 b a 13

Schéma 17

La perte d'HCO s'effectue à partir de la forme aldéhydique par rupture benzylique pour conduire à un ion correspondant à un ΔH_f de l'état final de 206 kcal.mole^{-1} . Le profil réactionnel (figure 8) est bien en accord avec une isomérisation facile entre 13 et 20 avant rupture suivant le mécanisme α . Dans les indanols marqués, l'hydrogène éliminé correspond , comme on doit s'y attendre, à celui situé en position 2 . Toutefois le mécanisme d'isomérisation β s'il est beaucoup plus lent, permet d'expliquer le déplacement très partiel de ce pic à m/z 106 dans le spectre de l'indanol-2 deutérié en position 2 .

les échanges lents de l'hydrogène en position 2 et des hydrogènes du noyau rendent difficile la comparaison des résultats expérimentaux avec un calcul supposant un échange statistique des quatre hydrogènes en 1 et 3 et de l'hydrogène hydroxylique .

Les résultats de cette comparaison sont toutefois satisfaisants (tableau 13) : comme on doit s'y attendre (effet isotopique) le taux expérimental observé d'élimination de H_2O est toujours supérieur à celui que donne le calcul . Il en est de même pour l'aldéhyde 13 si on suppose l'échange des hydrogènes des groupes CH_2 et CH_3 .

Le déplacement du pic $[M-CHO]^+$ confirme l'existence d'un échange lent de l'hydrogène en position 2 . Ainsi, dans le composé 20b le pic m/z 105 est déplacé pour 25 % à m/z 106 . Inversement, dans le dérivé 20c ce pic se situe pour 98 % à m/z 109 et pour 2 % à m/z 108 . L'hydrogène hydroxylique se retrouve quant à lui dans l'ion formé .

La différence considérable du comportement des dérivés 20b et 20c est liée à l'effet isotopique lors de la perte d'eau . Ainsi quand l'hydrogène en 2 s'échange dans le dérivé 20c il est éliminé plus vite que les deutériums lors de la perte d'eau, l'inverse se produit pour 20b .

2 - MECANISMES D'OUVERTURE, D'ECHANGE ET DE RUPTURE

L'isomérisation se produit suivant le processus α indiqué schéma 16 . Il y a ouverture de la liaison benzylique donnant l'ion intermédiaire a (ΔH_f < 197 kcal.mole^{-1}), puis transfert de l'hydrogène hydroxylique . Le caractère réversible de ce processus entraîne l'échange des hydrogènes à l'exception des hydrogènes phényliques et de l'hydrogène en position 2 .

La perte d'oxyde de carbone est un mécanisme caractéristique des aldéhydes β-phénylés . Ainsi le pic $[M-CO]^+$ est le plus intense du spectre du phényl-2 éthanal 3 . La rupture s'effectue probablement suivant un mécanisme concerté à partir de la forme aldéhydique avec transfert de l'hydrogène du groupement [CHO] (schéma 18) .

Le mécanisme d'isomérisation α conduit à placer sur ce groupement l'hydrogène initialement en position 2 dans les indanols-2 . C'est pourquoi les composés de l'indanol deutériés en position 2 présentent un pic $[M-CO]^+$ d'intensité nettement moindre (comparaison de 20 et 20b, 20a et 20e, 20f et 20g) .

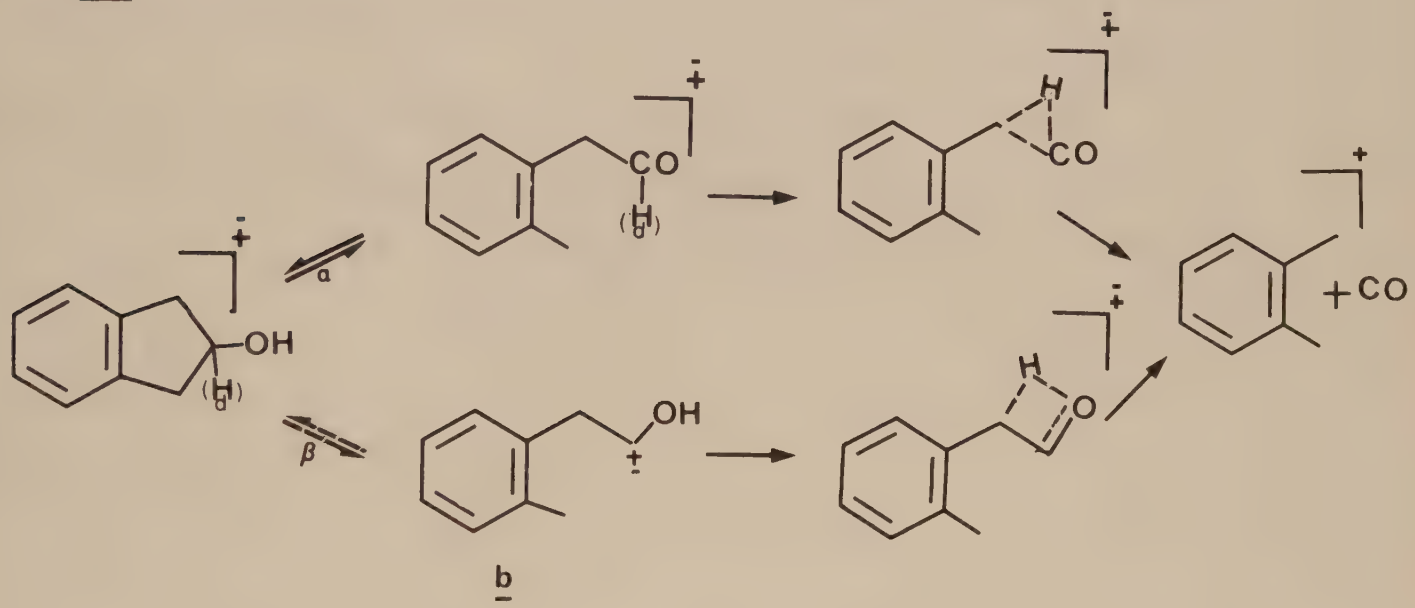


Schéma 18

Les intensités relatives des pics indiquent que le ΔH_f de l'état de transition de $[M]^{+\cdot} \rightarrow [M-CO]^+$ est proche - et sans doute supérieur - à celui conduisant à l'ion $[M-CHO]^+$, soit 206 kcal.mole^{-1} environ . La forte différence entre cette valeur et celle du ΔH_f de l'état final explique la valeur de $T_{0,5}$ élevée mesurée .

La composante plus fine de l'ion $[M-CO]^+$ observé dans l'indanol-2 peut être expliquée, pour des ions moléculaires ayant une énergie interne plus élevée,

par une rupture à partir de la forme b . L'état de transition étant moins tendu, l'énergie libérée pourrait être moindre (19) (schéma 18, voie β) .

La perte d'eau conduit à l'ion indène d'après le spectre CA de l'ion $[M-H_2O]^+$. Là encore le ΔH_f de l'état de transition est voisin de 206 kcal.mole^{-1}: l'effet isotopique est en effet suffisant pour faire varier considérablement le rapport des intensités $[M-H_2O]^+/[M-CHO]^+$.

L'énergie d'activation de la réaction est de l'ordre de 30 kcal.mole^{-1}, l'état de transition supposant un transfert sur l'hydroxyle de l'un des hydrogènes en position benzylique, soit à partir de l'indanol-2 lui-même, soit à partir de l'une des formes ouvertes . Ce transfert est à l'origine du très fort effet isotopique observé (schéma 19) .

L'énergie d'activation retour est de l'ordre de 35 kcal.mole^{-1} (figure 8), la valeur de $T_{0,5}$ (18 kcal.mole^{-1}) indique que la moitié environ de l'excès d'énergie est convertie en énergie cinétique .

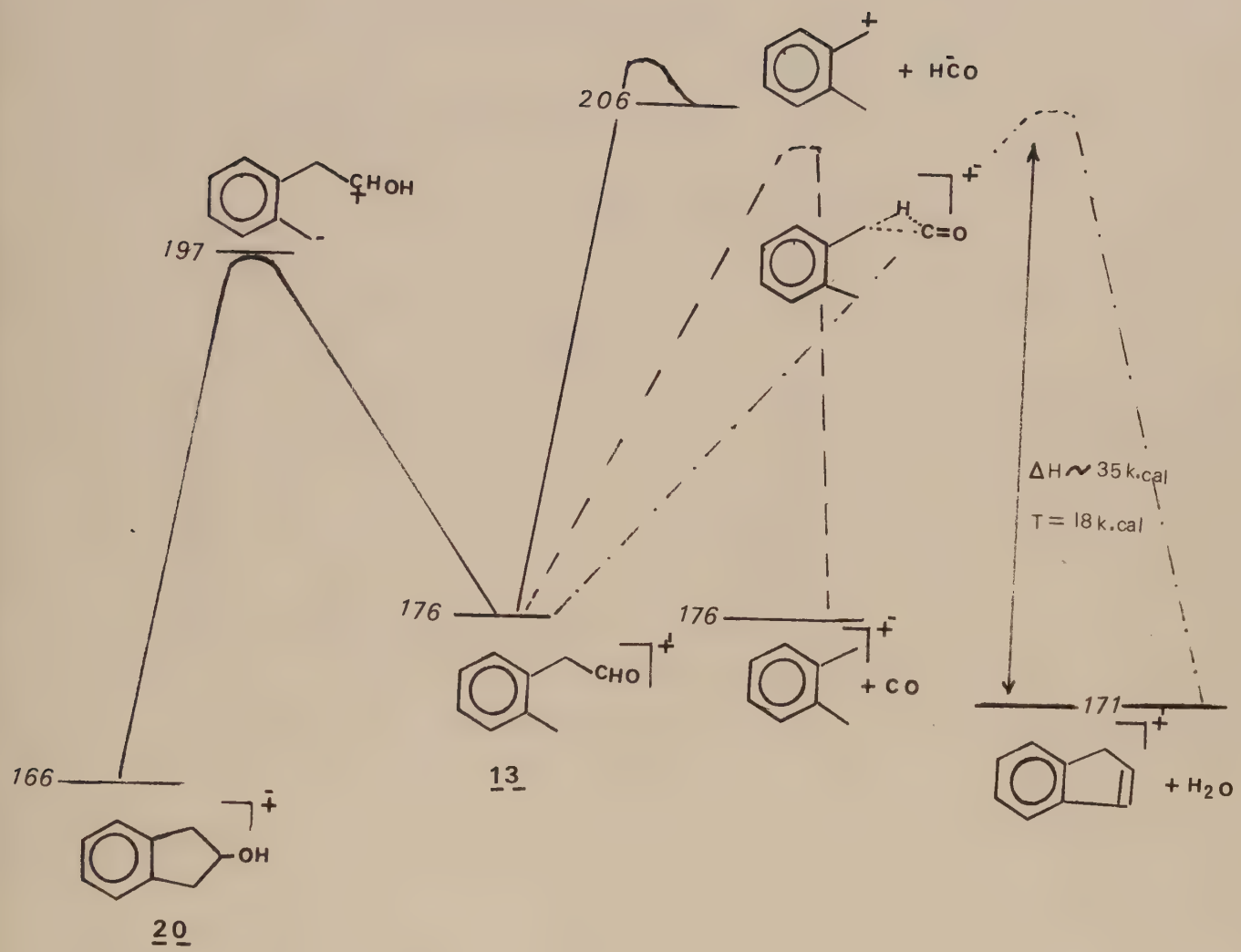


Figure 8 - Profil réactionnel de l'indanol-2 20

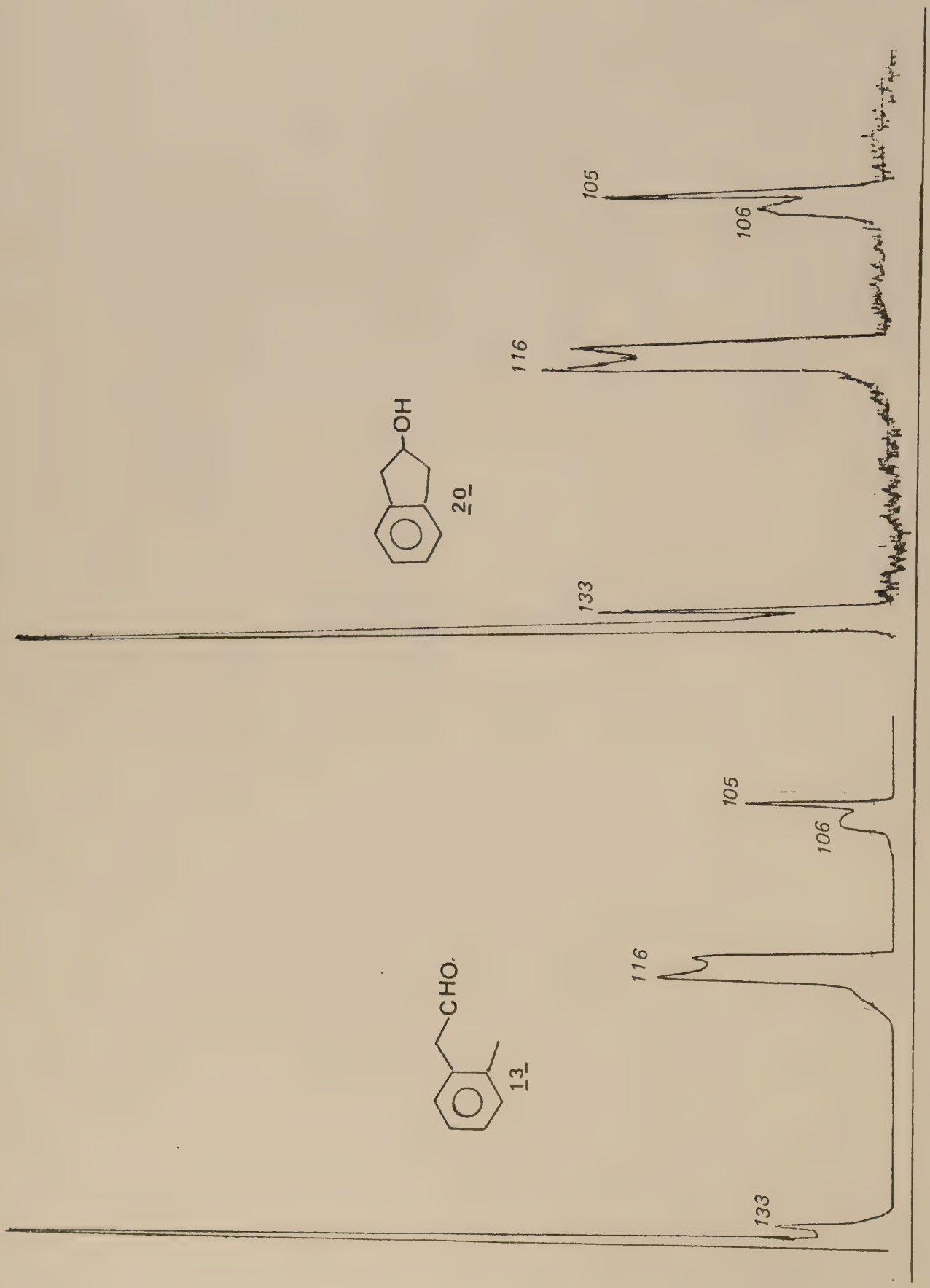


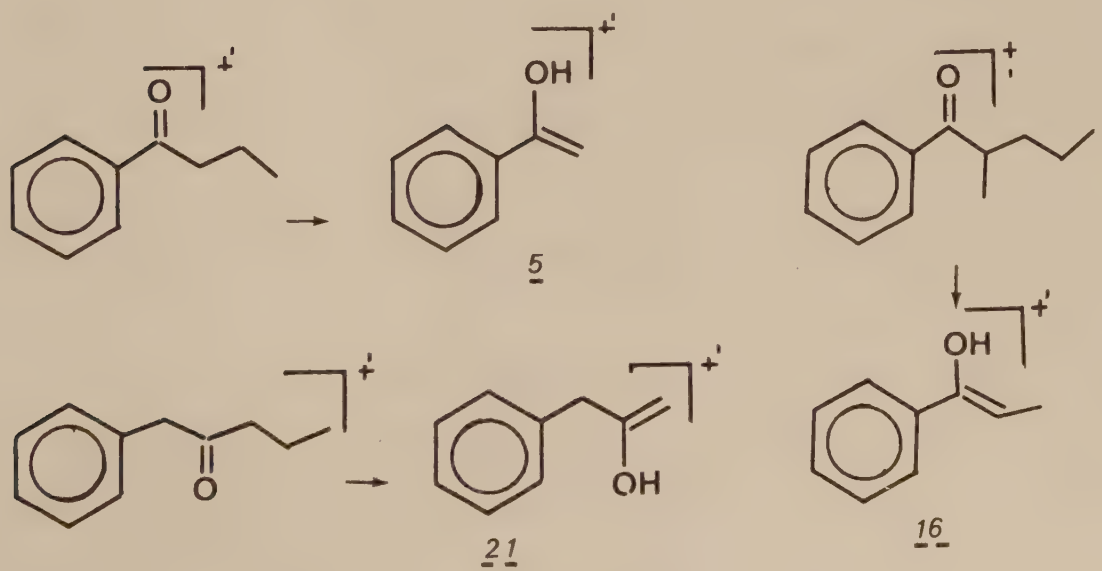
Figure 9 - Spectres MIKE des composés isomères 13 et 20

C H A P I T R E V I I

ISOMERISATION DES ENOLS

La fragmentation à 70 eV des cétones ayant quatre carbones ou plus conduit à la fragmentation de McLAFFERTY et donc à un ion énol . C'est la décomposition de cet ion qui est étudiée dans la deuxième région libre de champs . Un tel ion n'a pu être engendré qu'à partir des cétones α-phénylées et d'une cétone β-phénylée : dans les autres cas, d'autres fragmentations inhibent la formation d'un tel ion .

Trois cas seront étudiés : celui de l'ion 5 : $[C_6H_5C_2H_3O]^{+\cdot}$, celui de l'ion 16 : $[C_6H_5C_3H_5O]^{+\cdot}$ et celui de l'ion isomère 21 (schéma 20) :



5 16 21

Schéma 20

Tableau 14 - Intensités (et entre parenthèses position en m/z) des pics dans les dérivés deutériés de l'énol 5

	$[M-CH_3]^+$	$[M-CO]^+$	$[M-C_2H_2O]^+$
5	90	< 1	10,5
	(105)	(92)	(78)
5a 2,2-d_2	89	< 1	11
	(107)	(94)	(78)
5b ϕ-d_5	74,5	1	24,5
	(109)	(97)	(83)
5c O-d_1	91	< 1	8
	(106)	(93)	(79)

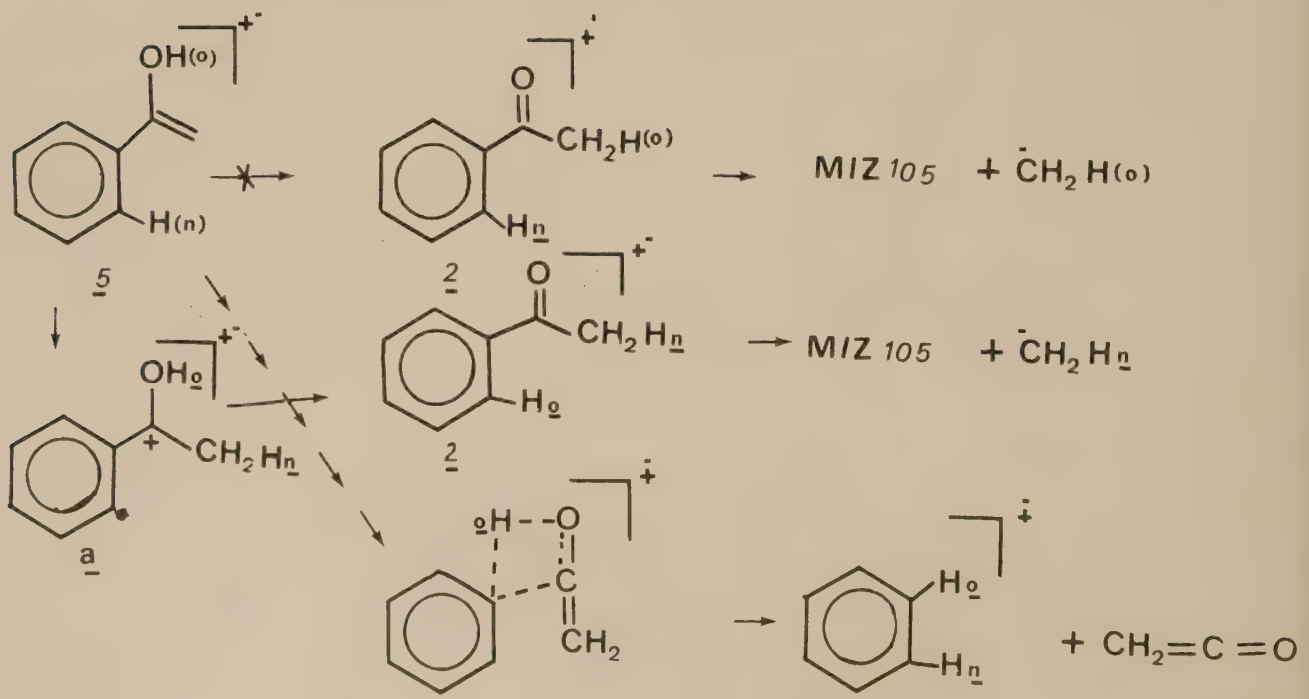


Schéma 21

1 - ETUDE DE L'ION $[C_6H_5C_2H_3O]^{+\cdot}$ 5

Le spectre de l'énol 5 (tableau 14) présente trois pics intéressants $[M-CH_3]^+$ (90 %), $[M-CO]^+$ (≃ 1 %) et $[M-C_2H_2O]^+$ (10 %) . DJERASSI et col. (20) ont montré (schéma 21) que la perte de méthyle ne s'effectuait pas après tautomérie cétone-énol mais après transfert d'un hydrogène du cycle aromatique sur le groupe CH_2 .

Par ailleurs, BEYNON et col. (1) ont déterminé la largeur des pics métastables correspondant à la rupture $[M]^{\cdot+} \rightarrow [M-CH_3]^+$: le pic est plus large quand la fragmentation a lieu à partir de l'énol et plus fin quand elle découle de la cétone correspondante .

Les résultats obtenus dans ce travail confirment les interprétations déjà publiées et permettent de préciser les origines des autres pics . En effet, le tableau 14 montre que :

a/ le déplacement du pic $[M-CH_3]^+$ dans tous les composés deutériés s'effectue comme le laisse prévoir le schéma 21

b/ le déplacement du pic $[M-C_2H_2O]^+$ indique que cette élimination s'effectue par transfert de l'hydrogène porté par l'hydroxyle et sans intervention des autres hydrogènes

c/ le pic $[M-CO]^+$ correspond bien à la seule élimination d'oxyde de carbone . Toutefois la nature composite du pic indique clairement la présence de deux mécanismes .

Les intensités relatives des pics des composés marqués sont rapportées dans le tableau 14 :

- le pic $[M-CH_3]^+$ est moins intense dans l'ion 5 deutérié sur le noyau aromatique : l'étape lente de la réaction correspond à 5 → a et non à a → 2
- le pic $[M-C_2H_2O]^+$ est moins intense dans l'ion 5c O-deutérié, ce qui confirme le transfert de l'hydrogène porté par l'hydroxyle .

2 - ETUDE DE L'ION $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$ 16

A côté des pics de très faible intensité m/z 92 et m/z 116, on peut observer dans le spectre de l'énol 16 deux pics intenses m/z 133 $[M\text{-}H]^+$ et m/z 105 $[M\text{-}C_2H_5]^+$. Le pic m/z 105 est plus large que celui correspondant à la cétone α-phénylée isomère, ce qui indique que l'état de transition 16 → 8 est au-dessus de l'état final . Le dérivé pentadeutérié sur le noyau aromatique montre que l'ion $[M\text{-}C_2H_5]^+$ se forme sans élimination de deutérium, contrairement à ce qui a été observé pour l'ion homologue inférieur 5 . Deux mécanismes peuvent être envisagés (schéma 22) :

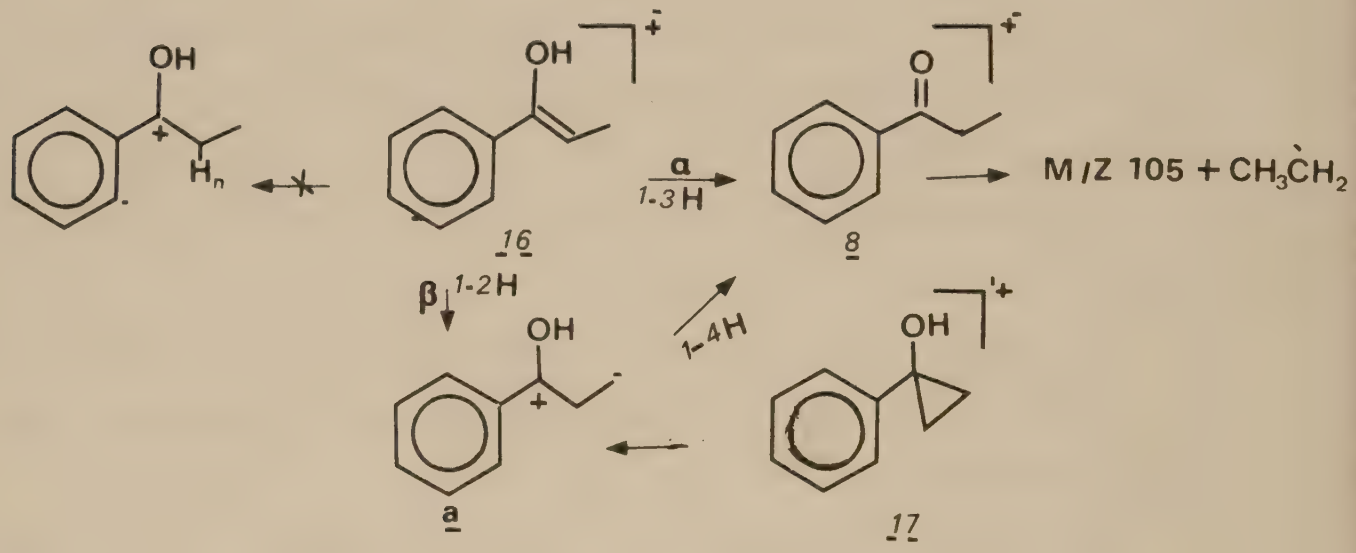


Schéma 22

Le mécanisme α suppose une tautomérie cétone-énol tandis que le mécanisme β nécessite un transfert 1-2 d'hydrogène donnant l'intermédiaire a . Ce même intermédiaire découle de l'ouverture de 17 et conduit à un pic intense m/z 92 (voir chapitres précédents) .

Dans la mesure où la fragmentation observée de 17 est électronique et non thermique - chose qui apparaît hautement probable compte-tenu de la diversité des conditions expérimentales utilisées - le mécanisme de rupture de l'énol 16

correspond à α . La différence fondamentale entre les comportements des ions 5 et 16 semble donc liée à la valeur de l'énergie requise lors de la tautomérie cétone-énol . Quand l'hydrogène transféré est secondaire, cette énergie semble moindre que quand il est primaire .

3 - ETUDE DE L'ION $[C_6H_5\text{-}C_3H_5O]^{+\cdot}$ 21

Une étude approfondie de l'ion 21 nécessitera la préparation des divers composés deutériés . Toutefois le spectre indique que cet ion subit plusieurs modes d'isomérisation (schéma 23) :

- le pic m/z 92 découle de l'isomérisation en cétone 9 par tautomérie cétone-énol ; comme on doit s'y attendre, le pic est plus fin dans ce dernier composé .
- les pics m/z 105, 106 et 116 semblent correspondre pour partie à une isomérisation en indanol-2 . Toutefois les pics m/z 106 et 116 présentent une composante fine importante dont l'origine n'a pu être élucidée sans composés marqués .

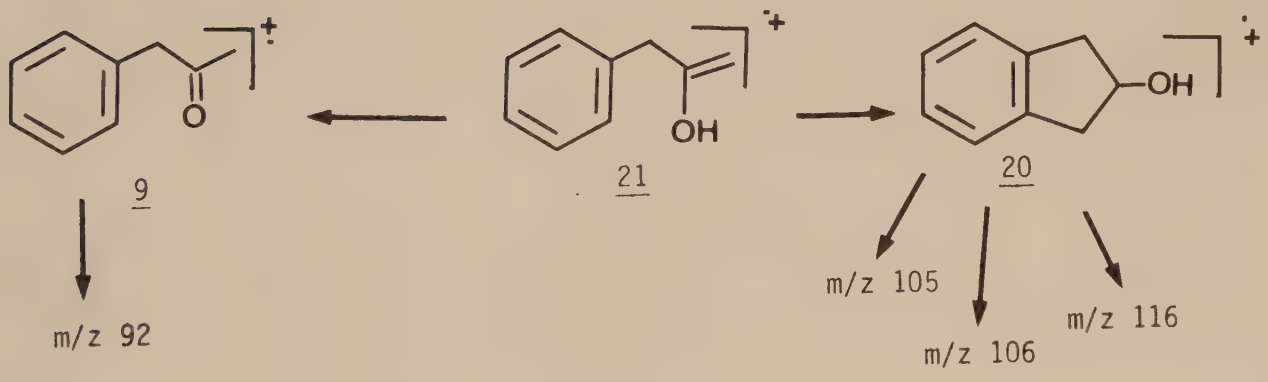


Schéma 23

CHAPITRE VIII

OUVERTURE DES CYCLES EPOXYDIQUES

L'interprétation des spectres des époxydes (tableaux 1 et 2) n'est pas sans difficulté dans la mesure où on ne peut avoir la certitude d'une décomposition excluant toute transposition thermique .

1 - Le spectre de l'époxyde 7 présente des pics très intenses $[M-H]^+$ (m/z 119) et $[M-CO]^+$ (m/z 92) . La perte d'hydrogène s'effectue sans implication de l'hydrogène benzylique (dérivé 7a) ce qui laisse supposer l'arrachement d'un hydrogène du noyau et la formation d'un ion $[M-H]^+$ cyclique . La faible intensité du pic m/z 105 et l'importance du pic m/z 92 indiquent un réarrangement préférentiel en aldéhyde 3 suivant un mécanisme concerté ou pas (schéma 24) . Ces conclusions rejoignent celles (21) tirées des spectres à 70 eV .

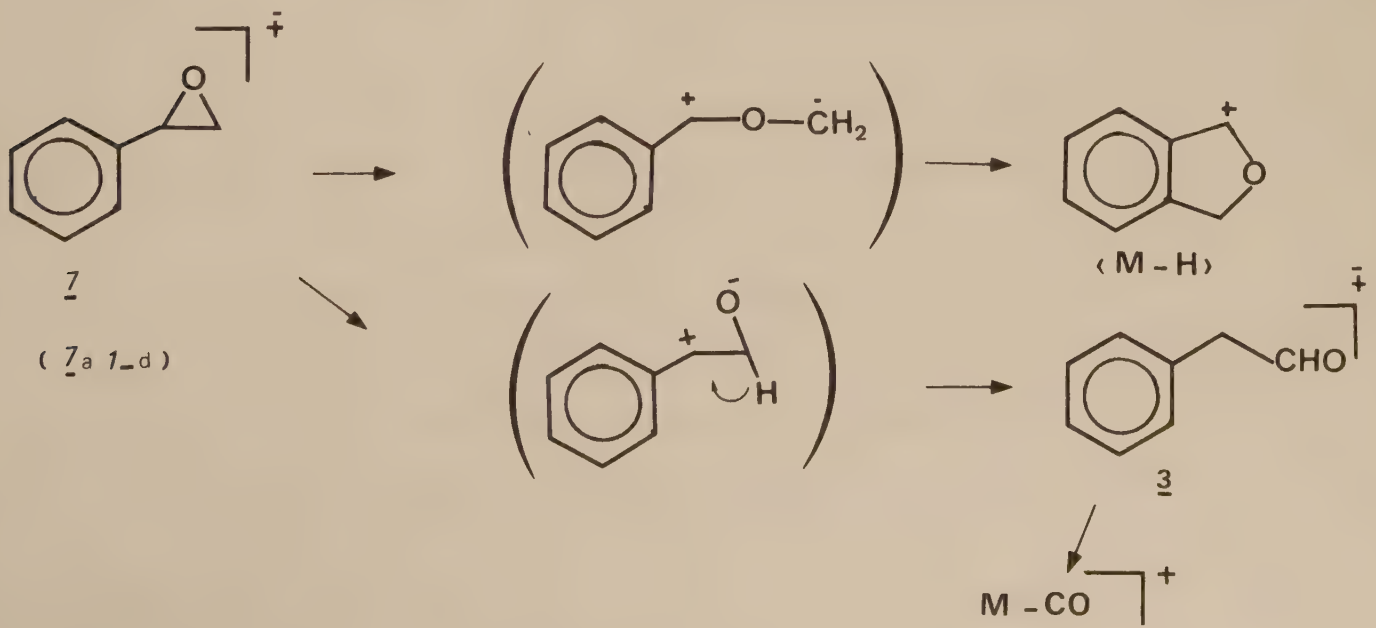


Schéma 24

2 - Les mêmes phénomènes sont observés pour les époxydes 22 et 23 . Le pic $[M-H]^+$ intense dans le spectre de 23 correspond là encore à une fragmentation spécifique de l'époxyde : un tel pic est en effet peu intense dans les spectres des composés carbonylés .

La forte intensité du pic m/z 92 dans l'époxyde 22, celle des pics m/z 105 et 106 dans l'époxyde 23 sont en accord avec une isomérisation débutant par l'ouverture de l'époxyde par clivage de la liaison C-O en position benzylique .

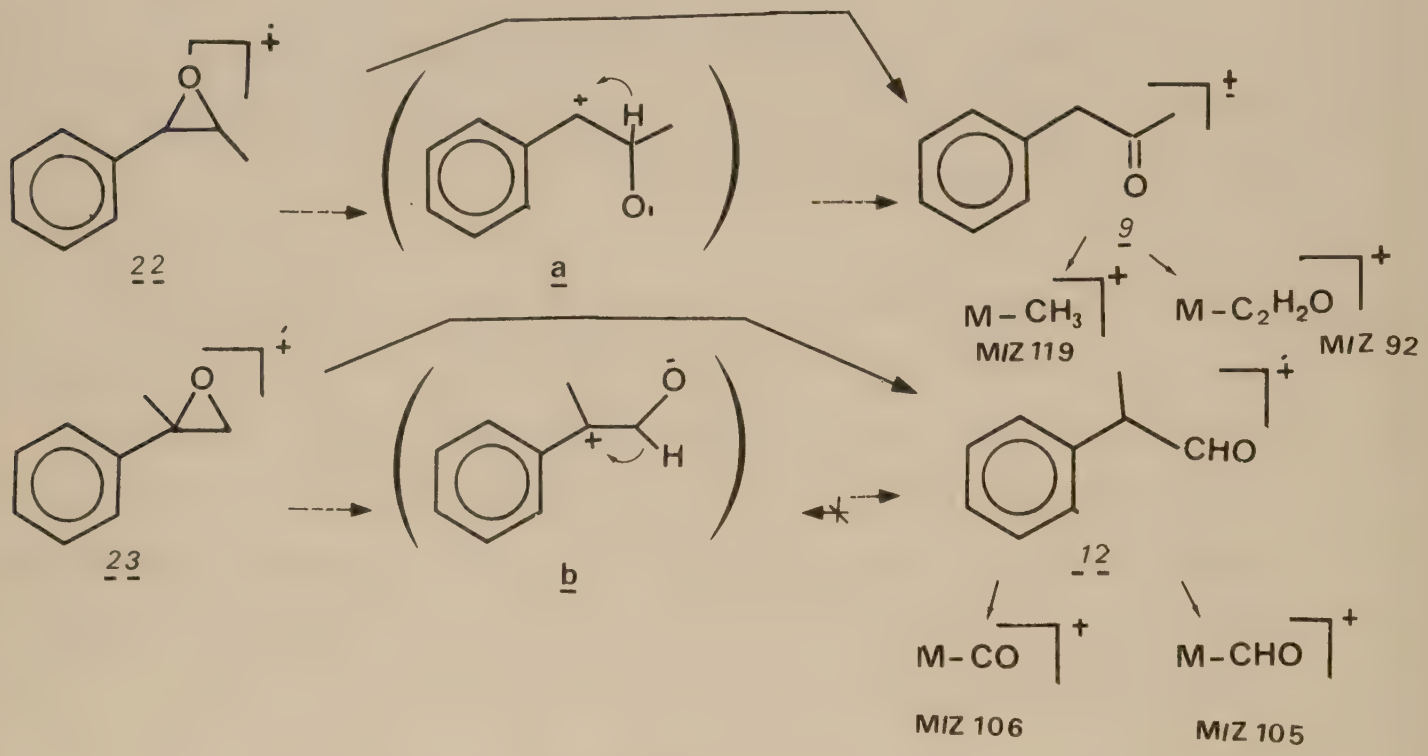


Schéma 25

Toutefois les mécanismes de réarrangement présentés schéma 25 ne sont pas purs . Or l'intermédiaire a ne peut conduire à 12 et b ne peut donner 9 . Par ailleurs 9 et 12 ne s'interconvertissent pas .

Enfin le dérivé deutérié 12 (2-d) montre qu'il n'y a pas échange des hydrogènes avant rupture et donc que la réaction 12 ⇆ b est difficile .

Ces données sont plus compatibles avec des processus d'isomérisation concertés - débutant préférentiellement par la rupture de la liaison C-O benzy-

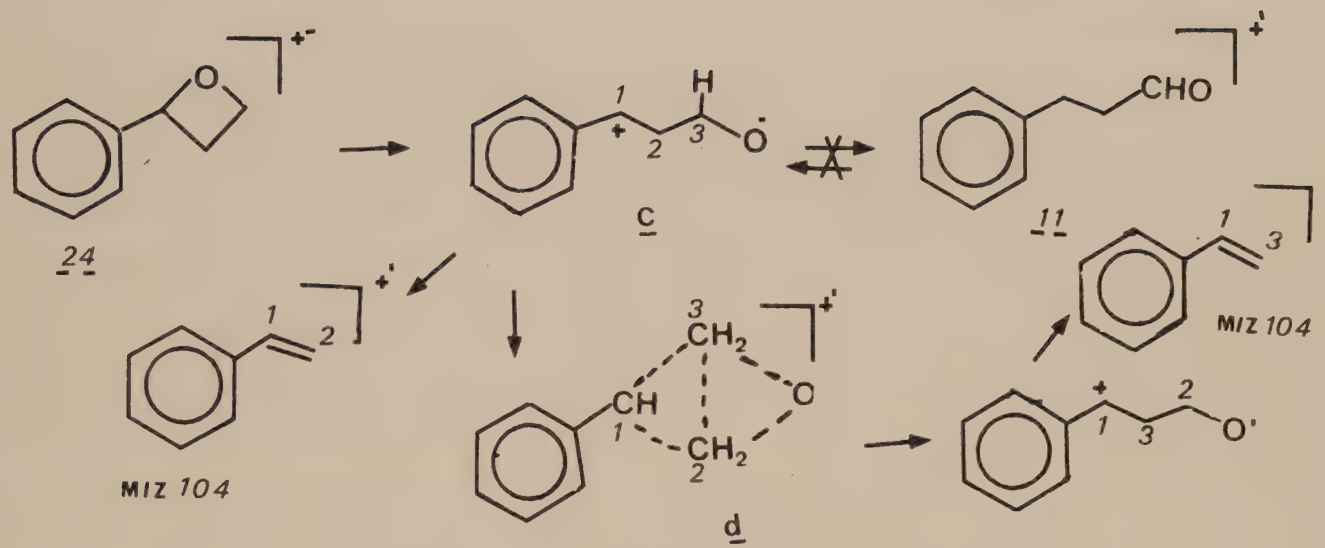


Schéma 26

lique - qu'avec un mécanisme par étapes (schéma 25) .

3 - Le spectre de l'oxétane 24 se distingue de celui de tous les autres isomères . Il présente des pics m/z 133 (47 %), 106 (9 %) m/z 105 (3 %) et surtout m/z 104 (44 %) .

La formation de l'ion m/z 104 s'interprète a priori très simplement : il y a ouverture du cycle donnant l'ion intermédiaire c dont la rupture conduit à l'ion styrène . L'absence d'ion m/z 104 dans le spectre de l'aldéhyde 11, les différences fondamentales entre les spectres de 11 et 24 montrent que ces composés ne s'isomérisent pas . C'est pourquoi l'intermédiaire c n'a pas été retenu lors de l'étude des processus d'échange d'hydrogènes et d'isomérisation de 11 (schéma 26) .

Toutefois l'étude des composés marqués permet de mettre en évidence un mécanisme intéressant :

- le pic m/z 104 est déplacé à 105 dans le dérivé portant un carbone treize en position 1
- il est déplacé à m/z 109 dans le dérivé pentadeutérié sur le noyau, ce qui est également prévisible
- par contre, le pic demeure pour 45 % environ à m/z 104 et est déplacé à m/z 106 pour 55 % dans le dérivé bideutérié en position 2 .

Cela signifie qu'avant rupture, se forme l'ion d dans lequel les carbones 2 et 3 sont équivalents (schéma 26) . Ce comportement est très différent de celui à 70 eV (22) .

B I B L I O G R A P H I E

1 J. H. BEYNON, R. M. CAPRIOLI et T. W. SHANNON
Org. Mass Spectrom., 5, 967 (1971)

2 H. E. AUDIER et A. MILLIET
J. Chem. Research (sous presse)

3 a) A. VENEMA, N. M. M. NIBBERING and Th. J. de BOER
Org. Mass Spectrom., 3, 583 (1970)
b) A. VENEMA and N. M. M. NIBBERING
Org. Mass Spectrom., 9, 628 (1974)
c) P. WOOLKOFF, J. van der GREEF and N. M. M. NIBBERING
J. Amer. Chem. Soc., 100, 541 (1978)

4 R. G. McLOUGHLIN and J. C. TRAEGER
Org. Mass Spectrom., 14, 434 (1979)

5 H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEINER et J. T. HERRON
J. of Phys. and Chem., reference data 6 (1977) Supplément N° 1

6 S. W. BENSON, "Thermochemical Kinetics" Wiley New York (1968)

7 J. P. DENHEZ, thèse de doctorat d'Etat, PARIS VI (1981)

8 R. WALDER and J. L. FRANKLIN
Int. J. Mass Spectrom. and Ions Phys., 36, 85 (1980)

9 J. A. KERR, Chem. Rev., 66, 465 (1966)

10 a) A. S. GORDON, D. C. TARDY et R. IRETON
J. Phys. Chem. 80, 1400
b) K. W. WATKINS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6355 (1971)
c) K. W. WATKINS, J. Phys. Chem., 77, 2938 (1973)
d) A. G. SHOSTENKO, V. E. MYSHKIN et V. KIM
React. Kinet. Catal. Lett., 10, 311 (1979)

11 J. L. HOLMES and F. P. LOSSING
J. Amer. Chem. Soc., 102, 1591 (1979)

12 a) H. SCHWARZ, C. KÖPPEL et F. BOHLMANN
Org. Mass Spectrom., 7, 881 (1973)
b) C. KÖPPEL and H. SCHWARZ
Org. Mass Spectrom., 11, 101 (1976)

13 J. P. DENHEZ, M. CORVAL, P. DIZABO
Org. Mass Spectrom., 16, 251 (1981)

14 Y. HOPPILLIARD, G. BOUCHOUX, P. JAUDON
Nouveau Journal de Chimie, 6, 43 (1982)

15 D. J. McADOO, W. FARR et C. E. HUDSON
J. Amer. Chem. Soc., 102, 5165 (1980)

16 H. E. AUDIER and C. MOUSTAPHA
Nouveau Journal de Chimie, 6, 101 (1982)

17 G. BOUCHOUX, Y. HOPPILLIARD, P. JAUDON
Canad. J. Chem. (sous presse)

18 D. J. McADOO, D. N. WITIAK, F. W. McLAFFERTY and J. D. DILL
J. Amer. Chem. Soc., 100, 6639 (1978)

19 P. LONGEVIALLE, "Principes de la Spectrométrie de Masse des Substances Organiques", Ed. Masson (1981)

20 K. B. TOMER et C. DJERASSI
Org. Mass Spectrom., 6, 1285 (1972)

21 H. E. AUDIER, J. F. DUPIN, M. FETIZON and Y. HOPPILLIARD
Tetrahedron Letters, 2077 (1966)

22 J. B. BRUN, M. RICARD, M. CORVAL et C. SCHAAL
Org. Mass Spectrom., 12, 348 (1977)

DEUXIEME PARTIE

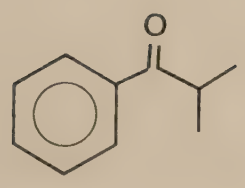
ISOMERISATION ET FRAGMENTATION DES IONS $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$

Dans cette deuxième partie les premiers résultats relatifs à l'isomérisation des ions $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$ sont rapportés .

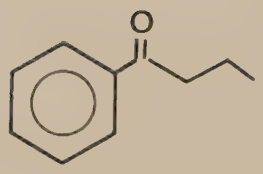
Les spectres MIKE (tableau 1) montrent ici encore un comportement particulier des composés pour lesquels le groupement oxygéné se trouve en β du noyau aromatique . Les spectres des composés oxygénés α-phénylés ou γ-phénylés, s'ils se distinguent, présentent aussi certaines convergences qui laissent supposer des processus d'isomérisation .

Les fragmentations des composés carbonylés α, β et δ-phénylés seront donc étudiées dans le premier chapitre .

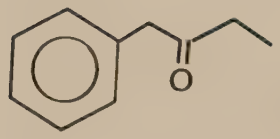
Les modes d'isomérisation des composés carbonylés γ-phénylés, des alcools éthyléniques et des indanols-1 monométhylés seront mis en évidence dans un deuxième chapitre .



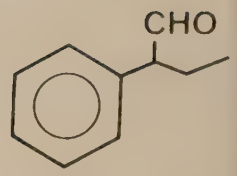
1



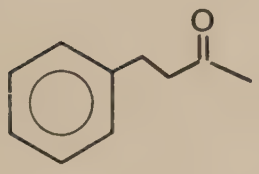
2



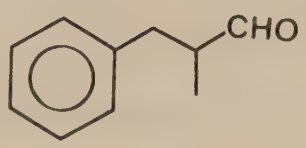
3



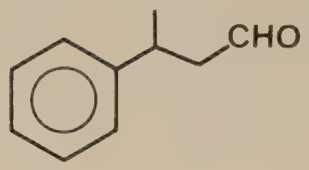
4



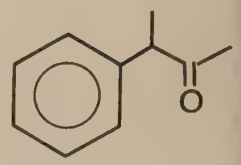
5



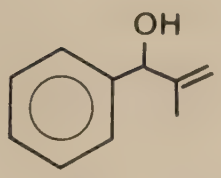
6



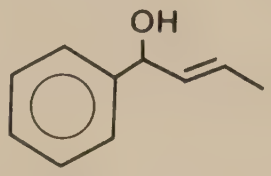
7



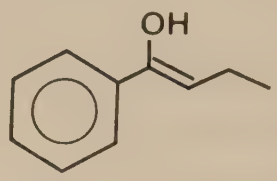
8



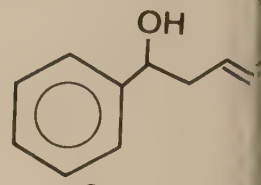
9



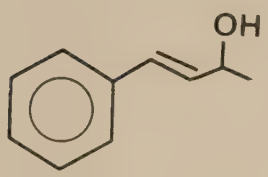
10



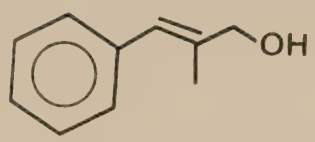
11



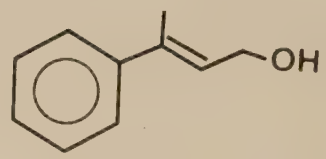
12



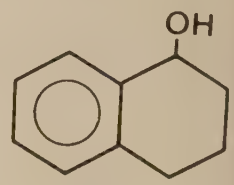
13



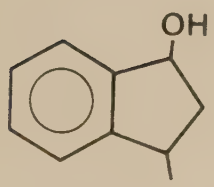
14



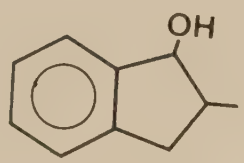
15



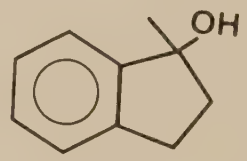
16



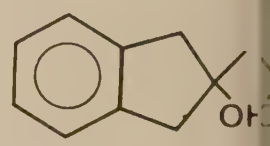
17



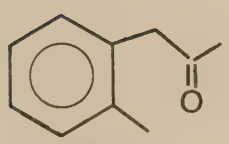
18



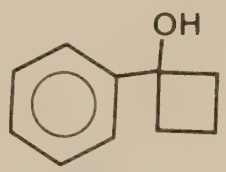
19



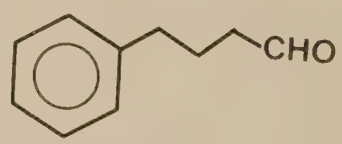
20



21



22



23

Composés isomères étudiés dans ce chapitre

Tableau 1 - Spectres MIKE des dérivés 1 à 23 : intensité des pics (le pic m/z 147 $[M-H]^+$ dont la reproductibilité est faible ne figure pas dans le tableau) .

	m/z 78	91	92	104	105	106	119	120	130	133	Autres
1	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	5	-	-	78	16	1	57 (83)
3	-	-	5	-	-	-	12	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	89	11	-	-	-
5	4	<1	1	6	47	1	<1	4	36	-	-
6	-	-	-	6	36	-	-	6	6	47	-
7	-	-	-	-	4	25	ε	3	19	49	-
8	-	-	-	18	2	-	-	-	80	-	-
9	<1	-	<1	<1	23	2	1	33	10	31	-
10	2	<1	1	2	31	1	<1	21	9	32	-
11	-	-	<1	<1	23	<1	1	38	10	28	-
12	-	-	-	-	8	5	-	20	5	13	107 (49)
13	4	1	2	7	42	2	<1	2	5	39	-
14	3	<1	2	5	33	1	1	5	5	44	-
15	-	-	-	-	10	20	<1	3	21	46	-
16	-	-	-	-	3	-	-	78	16	1	-
17	-	-	-	-	17	1	2	24	33	23	-
18	-	2	<1	-	13	1	3	13	48	19	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
20	-	-	-	-	-	80	-	-	-	20	-
21	-	-	-	-	-	81	-	-	-	19	-
22	-	-	-	-	6	-	-	72	21	1	-
23	-	-	-	17	4	-	-	-	39	14	-

Tableau 2 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en meV)

	m/z 105	106	119	120	130*	133
1	5	-	-	-	-	-
2	19	-	-	22	370 (nc)	-
4	-	-	6	210***	-	-
5	17	-	-	-	720 (c)	34
7	19	-	-	-	780 (nc)	34
9	17	-	-	23	- (c)	33
10	18	-	-	24	740 (c)	32
11	17	-	-	26	- (c)	34
13	16	-	-	-	- (c)	33
14	16	-	-	23	- (c)	34
15	17	22	-	25	750 (c)	33
16	16	-	-	22	326 (nc)	-
17	17	-	-	23	- (c)	34
18	15	-	-	26	- (c)	37
19	-	-	-	-	-	35
20	-	11	-	-	-	16
21	-	11	-	-	-	16
22	19	-	-	22	370 (nc)	-

* La valeur de $T_{0,5}$ n'a pu être déterminée que pour les pics non composites (nc). Les valeurs indiquées pour les pics composites (c) constituent un ordre de grandeur pour la composante large quand cette détermination a été possible.

*** $[M-CO]^+$ dans ce cas particulier.

C H A P I T R E I

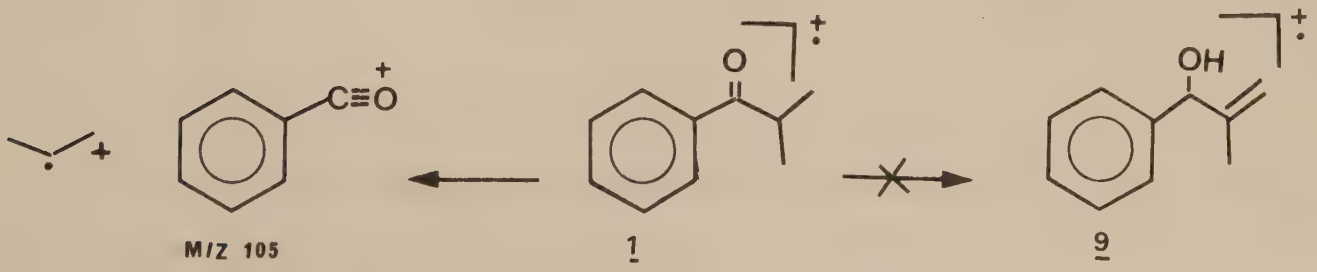
FRAGMENTATION DES DERIVES CARBONYLES

Le même phénomène observé dans la série homologue inférieure (Partie I) se retrouve ici .

- Les cétones ou aldéhydes α-phénylés et β-phénylés ont des fragmentations spécifiques .
- Les cétones ou aldéhydes γ-phénylés s'isomérisent souvent avant rupture .

1 - RUPTURE SIMPLE DE LA PHENYL-1 METHYL-2 PROPANONE 1

Le spectre de l'isobutyrophénone 1 ne présente que le pic m/z 105 $[C_6H_5\text{-}CO]^+$ (schéma 1) . Il n'y a aucun échange entre les hydrogènes du noyau et l'hydrogène en position 2 . Le spectre diffère totalement de celui de l'isomère "phényl-1 méthyl-2 propénol-1" 9 : il n'y a pas d'isomérisation .



S c h é m a 1

2 - ISOMERISATION DE LA BUTYROPHENONE 2 (1)

La fragmentation des ions butyrophénone 2 de faible énergie interne conduit notamment à des pics intenses m/z 120 correspondant à la rupture de McLAFFERTY et m/z 130 découlant de la perte d'eau .

La très faible intensité du pic m/z 133 indique que l'isomérisation de cette cétone en alcools éthyléniques 10, 12 ou en énol 11 ne s'effectue pas .

Par contre, le spectre MIKE s'apparente à celui du phényl-cyclobutanol 22 et, dans une moindre mesure, à celui du tétralol-1 16 (tableaux 1 et 2) .

a/ Etude des composés marqués

Les composés marqués montrent que la rupture de McLAFFERTY s'effectue avec transfert sélectif des hydrogènes en position γ (tableau 3) .

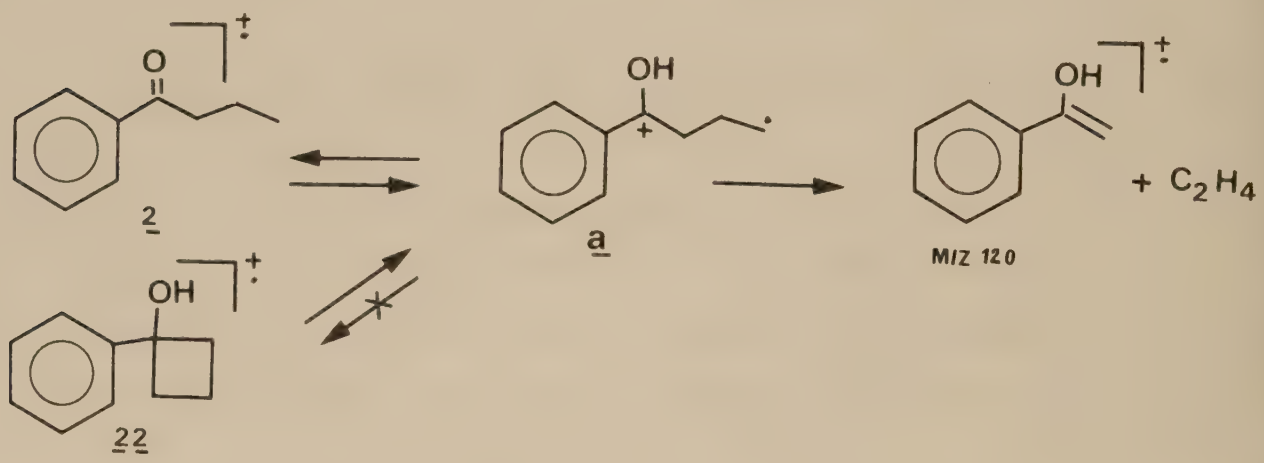


Schéma 2

Ce mécanisme n'est pas un processus concerté . En effet, les spectres de 2 et 22 étant identiques (intensités et largeur des pics), leur fragmentation passe par des intermédiaires communs (schéma 2) .

Or la décomposition du composé cyclobutanique 22 s'effectue nécessaire-

ment par étapes comme en témoigne le dérivé O-deutérié 22 → a (⇄ 2) → $[M-C_2H_4]^{+\cdot}$ (tableau 3) . Dans ce dernier dérivé, la présence d'un pic $[M-C_2H_3D]^+$ témoigne de la réversibilité a ⇆ 2 . Toutefois le taux modeste d'échange montre que la réaction a ⇆ 2 est en compétition avec la rupture . On peut observer que la présence du seul pic $[M-C_2H_4]^+$ dans le spectre de 2a montre la non-réversibilité de la réaction 22 → a .

Les composés marqués de 2 montrent également que la perte d'eau s'effectue avec élimination de deux hydrogènes de la position γ (tableau 3) .

Ce résultat suggère l'isomérisation de 2 en tétralol 16 par l'intermédiaire de l'ion a . En effet, GROSS et de ROOS (2) ont montré qu'à 70 eV la perte d'eau du tétralol 16 se faisait avec élimination sélective des hydrogènes en position 4 (schéma 3) . Toutefois à basse énergie il y a échange préalable

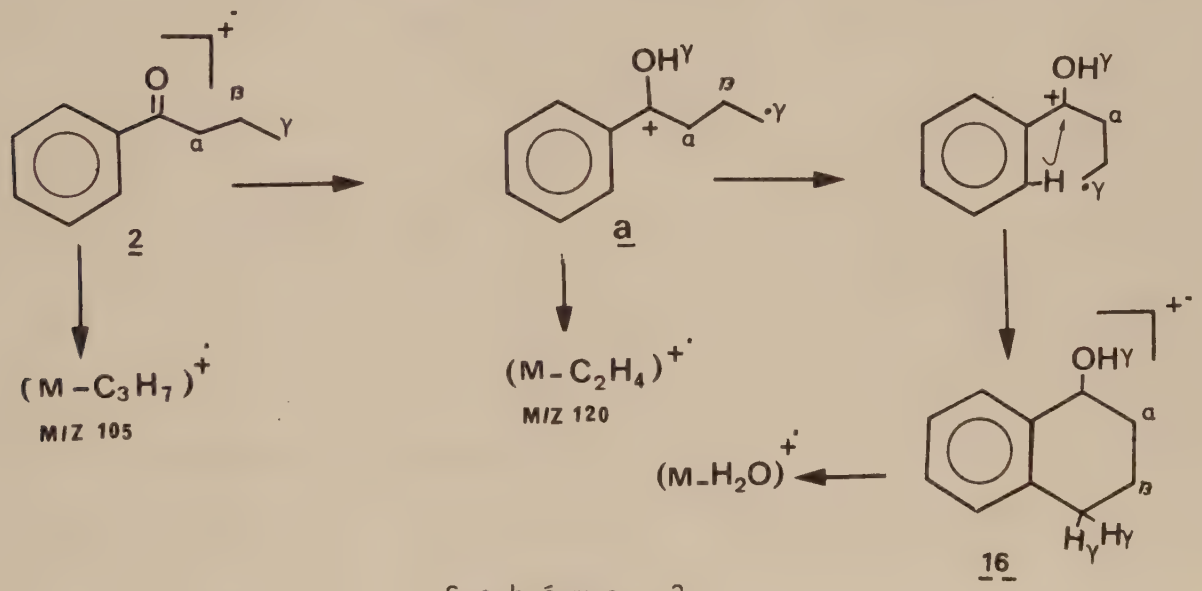


Schéma 3

entre les hydrogènes en position 4 et l'hydrogène hydroxylique (2') .

Le mécanisme proposé est conforté par les spectres des dérivés marqués du tétralol 16 . Le pic m/z 105 $[C_6H_5CO]^+$ est déplacé à m/z 106 dans les spectres des composés deutériés en position 1, 16b et 16c (tableau 3) . Cela confirme le transfert de cet hydrogène sur le noyau lors de l'isomérisation proposée .

Tableau 3 - Déplacements des pics $[M-H_2O]^+$ et $[M-C_2H_4]^+$ dans les spectres MIKE de 2 et de 16

(a) r_i = rapport des intensités B/A divisé par sa valeur dans le composé non marqué

	B^+ $[M-H_2O]^+$			A^+ $[M-C_2H_4]^+$			(a)
	$M-H_2O$	M-DHO	$M-D_2O$	$M-C_2H_4$	$M-C_2H_3D$	$M-C_2H_2D_2$	r_i
2	100	-	-	100	-	-	1
2a 2,2-d_2	> 98	< 2	-	> 98	< 2	-	1,12
2b 3,3-d_2	> 98	< 2	-	-	< 2	> 98	1
2c 4,4,4-d_3	-	< 5	> 95	-	< 2	> 98	0,44
2d ϕ-d_5	> 95	< 5	-	100	-	-	0,54
16a 0-d_1	22	78	-	72	28	-	0,90
16b 1-d_1	100	-	-	100	-	-	1,24
16c 1,2,2-d_3	100	-	-	100	-	-	1,29
22a	22	78	-	62	38	-	0,70

Le pic m/z 120 se forme avec rétention des hydrogènes en positions 1 et 2 et échange - sur la forme a - de l'hydrogène hydroxylique (tableau 3, schéma 4) :

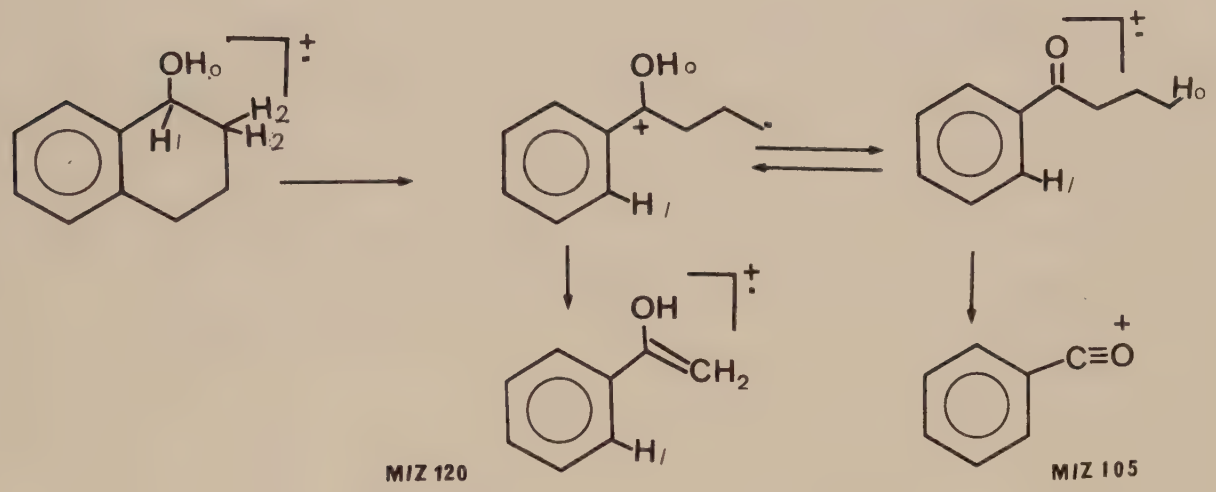


Schéma 4

b/ Effet isotopique

Le mode d'isomérisation a ⇆ 16 (schéma 3) est également prouvé par les effets isotopiques . Dans le spectre MIKE de la cétone 2d pentadeutériée sur le noyau aromatique, le pic $[M-H_2O]^+$ a une intensité bien moindre que dans le composé non marqué : le transfert de l'hydrogène aromatique constitue une étape lente de la réaction . L'effet isotopique est une preuve majeure du transfert de cet hydrogène lors de l'isomérisation .

Inversement, les tétralols marqués en position 1 présentent un pic $[M-C_2H_4]^+$ de plus faible intensité . L'effet isotopique affecte également la rupture dominant la perte d'eau . GROSS et de ROOS ont montré qu'à 12 eV le pic lié à la perte d'eau représente 12 % de la somme des pics dans le spectre du tétralol . Par contre, dans le composé bideutérié en position 4, ce taux tombe à 7 % .

Pour la même raison, le pic $[M-H_2O]^+$ est d'intensité plus faible dans le spectre de la cétone 2 trideutériée en position γ : lors de l'isomérisation 2 → 16, deux deutériums se retrouvent en position 4 de la forme "tétralol" (schéma 3) .

c/ Profil réactionnel

Le profil réactionnel (figure 1) a été élaboré au moyen des valeurs déterminées ci-dessous :

- les ΔH_f de 2 et 16 ont été calculés à partir des ΔH_f des molécules neutres, lesquels sont déterminés par la méthode de BENSON (3) et par les énergies d'ionisation (4),
- le ΔH_f de l'ion intermédiaire a provient de la valeur de l'affinité protonique de l'acétophénone (5) et de l'énergie de la liaison C-H (6),
- une valeur maximale du ΔH_f de l'ion m/z 120 a été prise dans la littérature (7) ; elle est en accord avec la valeur du E.A de cet ion déterminé pour la composé 2,
- la mesure de E.A de ce même ion obtenu à partir du tétralol 16 correspond à la valeur supérieure du ΔH_f (ET_1) 16 → a → 2 soit 204 kcal.mole^{-1} . La mesure de E.A de l'ion $[M-H_2O]^{+\cdot}$ pour la cétone 2 conduit à une valeur de 198 kcal.mole^{-1} pour ce même état de transition .

Par contre, en l'absence de mesure de E.A du pic métastable, il est difficile de préciser le ΔH_f (ET_2) de la réaction de perte d'eau à partir de 16 . En effet, le tétralol subit très facilement une déshydratation thermique si bien que l' E.A mesuré par GROSS, au demeurant identique à celui que nous avons mesuré et correspondant à une énergie d'activation de 3 kcal.mole^{-1}, est en fait la résultante d'un processus thermique et d'une fragmentation . Le spectre MIKE du composé 16 permet simplement d'indiquer que le ΔH_f (ET_2) < ΔH_f (ET_1) .

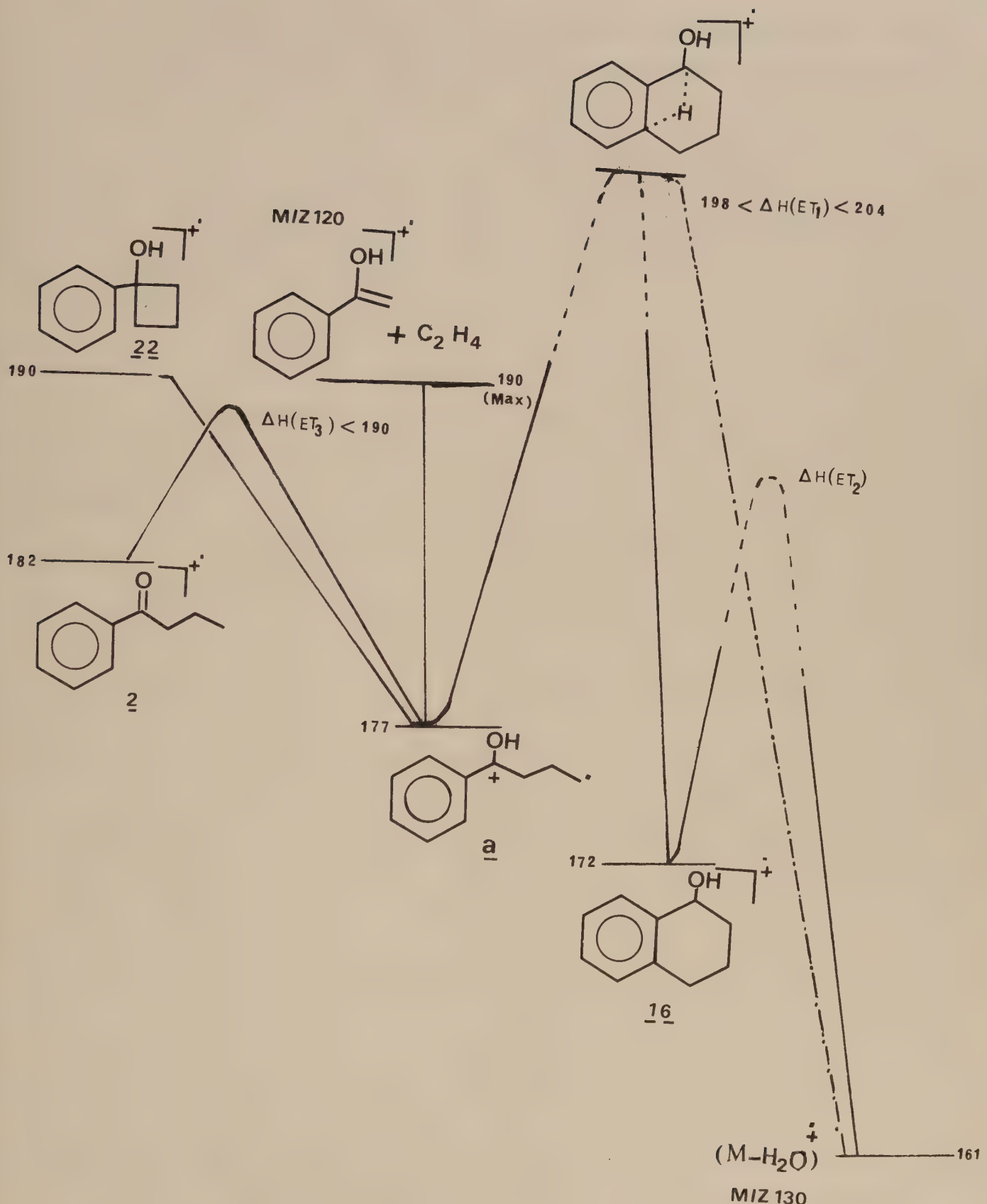


Figure 1 - Profil réactionnel de la formation $[M-H_2O]^{+\cdot}$ à partir des composés 2, 16 et 22 .

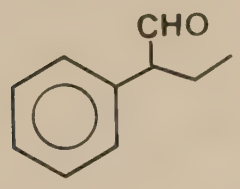
La présence de deux étapes lentes lors de la fragmentation (ET_1 et ET_2) de 2 et de 16 est en accord avec les effets isotopiques observés .

d/ Largeur des pics métastables

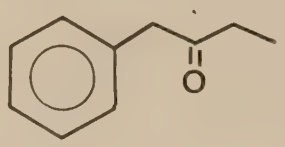
Le pic m/z 120 a même largeur dans les dérivés 2 et 16 (tableau 2) . Cela semble indiquer que c'est la dernière rupture qui détermine la largeur du pic métastable mais que la valeur ΔH_f (ET_1) est située peu au-dessus de l'état final . Le pic m/z 130 a non seulement des valeurs différentes de $T_{0,5}$ mais également des valeurs de T_p (tableau 4) qui sont fort éloignées . Il en est de même de la distance entre les deux "cornes" des pics métastables .

Il apparaît donc peu probable que la perte d'eau à partir de 2 s'effectue strictement suivant le schéma 2 → (ET_1) → 16 → m/z 130 . Plus probablement elle s'effectue à partir de ET_1 suivant un processus concerté passant par des intermédiaires proches de 16 ou de ET_2 mais non identiques .

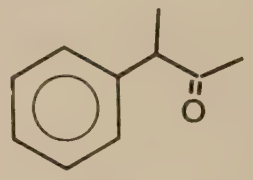
3 - COMPOSES CARBONYLES PHENYLES EN β



4



3



8

Schéma 5

a/ Le comportement de l'aldéhyde 4 (tableaux 1 et 2) est strictement identique à celui de son homologue inférieur le phényl-2 propanal (cf. Partie I) ; on observe un pic fin $[M-CHO]^+$ et un pic large $[M-CO]^+$ (voir 1ère partie) .

b/ Alors que la phényl-1 propanone-2 ne présente que deux pics intenses m/z 119 $[M-CH_3]^+$ et m/z 92 $[M-C_2H_2O]^+$, le spectre de la cétone 3 présente également un pic très intense m/z 57 (schéma 5) .

Quant à la cétone 8, la présence d'un pic m/z 104 intense correspond à une rupture benzylique accompagnée du transfert d'un hydrogène (schéma 5) . Ces comportements ont été interprétés (8) en calculant les ΔH_f des états finals correspondants aux diverses ruptures .

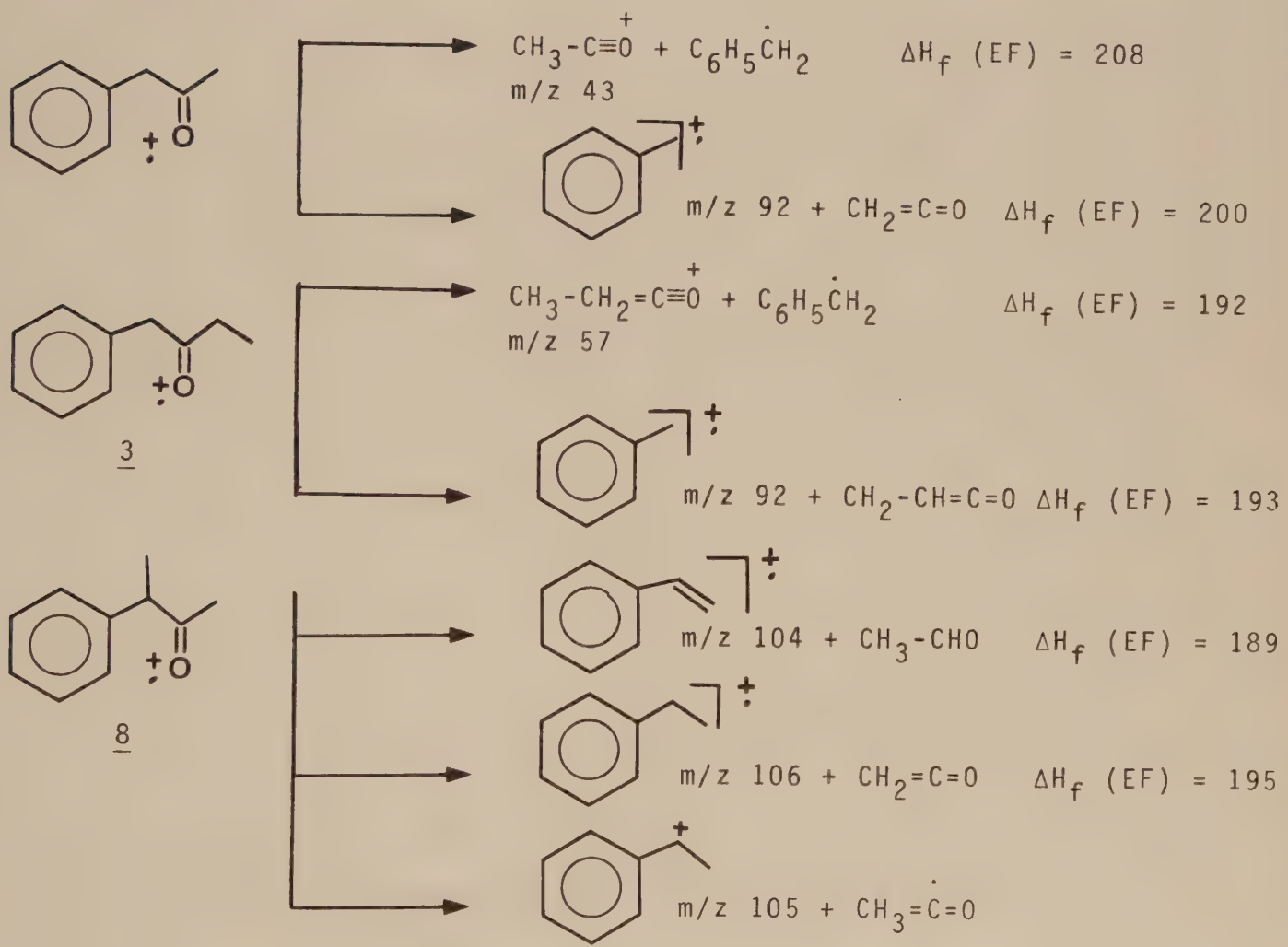
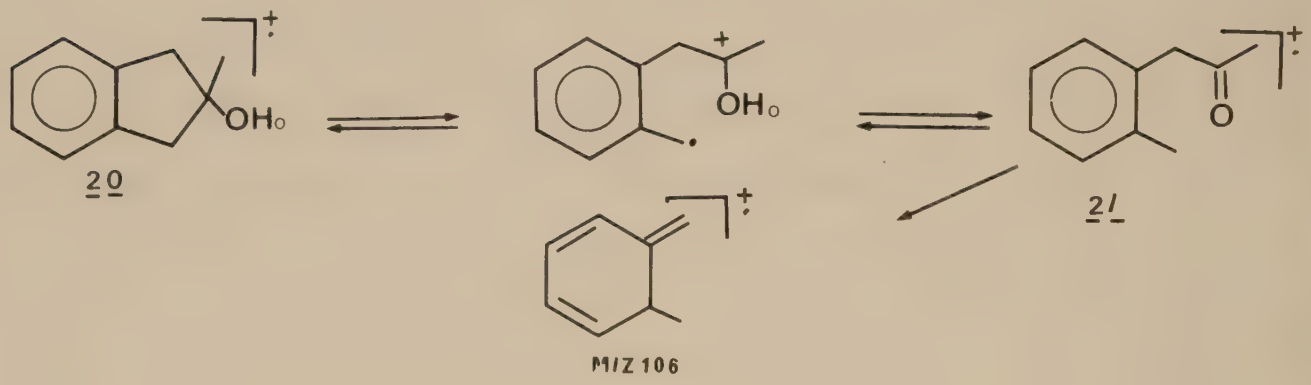


Schéma 5

c/ La cétone orthométhylée 21 a un spectre identique à celui du méthyl-2 indanol-2 20 (tableau 1) . Les pics ont également même largeur (tableau 2) . Le pic m/z 106 $[M-CH_2=C=O]^+$ est totalement déplacé à m/z 107 dans le dérivé 20a O-deutérié . Par ailleurs, ce même dérivé montre que la perte du méthyle s'effectue sans échange avec l'hydrogène hydroxylique .

Ces données s'interprètent en supposant (schéma 6) que le méthyl-2 indanol-2 20 s'ouvre suivant un processus identique à celui montré pour l'indanol-2 (cf. Partie I) pour conduire à la cétone 21 .

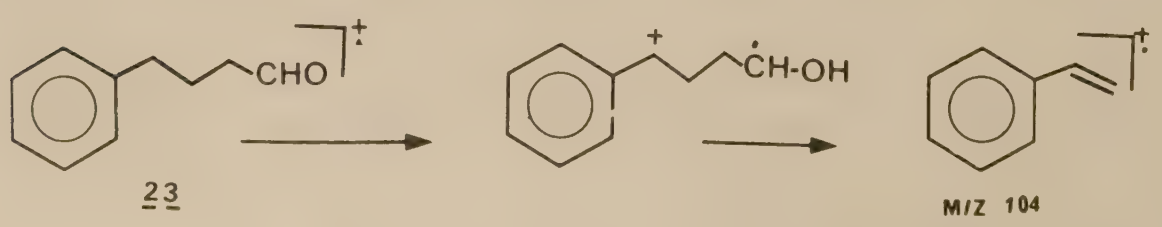


20 21

Schéma 6

4 - COMPOSES CARBONYLES PHENYLES EN γ ET EN δ

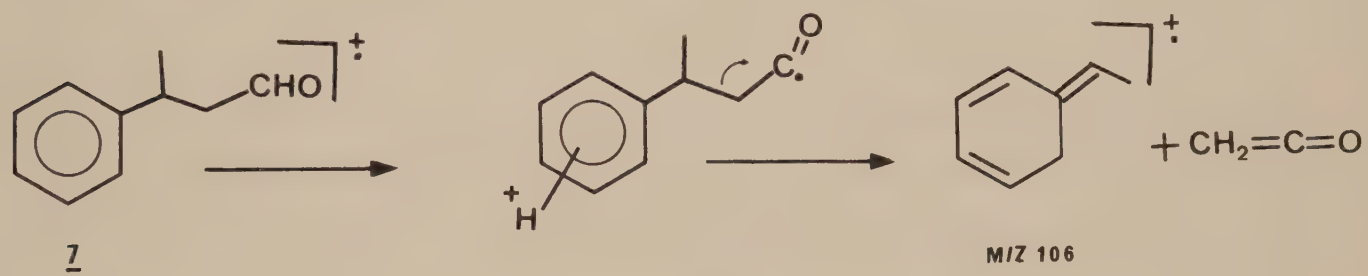
Le spectre de 23 présente un pic très intense m/z 104 qui indique que la fragmentation dominante est liée à la rupture de McLAFFERTY (schéma 7) :



23

Schéma 7

Par contre, il ne semble pas qu'il y ait de fragmentations spécifiques découlant de l'ion moléculaire initial des cétones et aldéhydes γ-phénylés . On peut notamment observer que le pic m/z 92 - susceptible de se former suivant le mécanisme déjà décrit pour le phényl-3 propanal (chapitre 1) - est absent ou de très faible intensité dans les spectres des composés 5 et 6 . Le spectre de l'aldéhyde 7 présente un pic m/z 106 intense provenant d'un tel processus (schéma 8) :



7 M/Z 106

Schéma 8

En fait, ces composés carbonylés s'isomérisent souvent facilement en alcools éthyléniques (tableaux 1 et 2), c'est l'objet du prochain chapitre .

C H A P I T R E I I

MODE D'ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES PHENYLES ISOMERES ET DES METHYL-INDANOLS-1

Afin de préciser les modes d'isomérisation suggérés par la lecture des tableaux 1 et 2, les pics métastables ont été déconvolués et les valeurs des maxima T_p des courbes $\eta(T)$ ont été déterminées (tableau 4, figure 1) .

T a b l e a u 4 - Valeurs des T_p (en eV)

	m/z 105	120	130 (1)	130 (2)	133
2	0,017	0,016	-	0,48	-
5	0,014	-	0,020	0,58	0,019
7	-	0,013	-	0,79	0,017
9	0,014	0,015	0,025	0,57	0,023
10	0,010	0,016	0,022	0,62	0,025
11	0,020	0,017	0,028	0,54	0,025
13	0,015	-	0,023	0,56	0,019
14	0,014	0,017	0,025	0,58	0,020
15	0,009	0,019	-	0,81	0,023
16	0,013	0,014	-	0,30	-
17	0,010	0,017	0,022	0,61	0,020
18	0,014	0,016	0,021	0,50	0,023
19	-	-	-	-	0,050

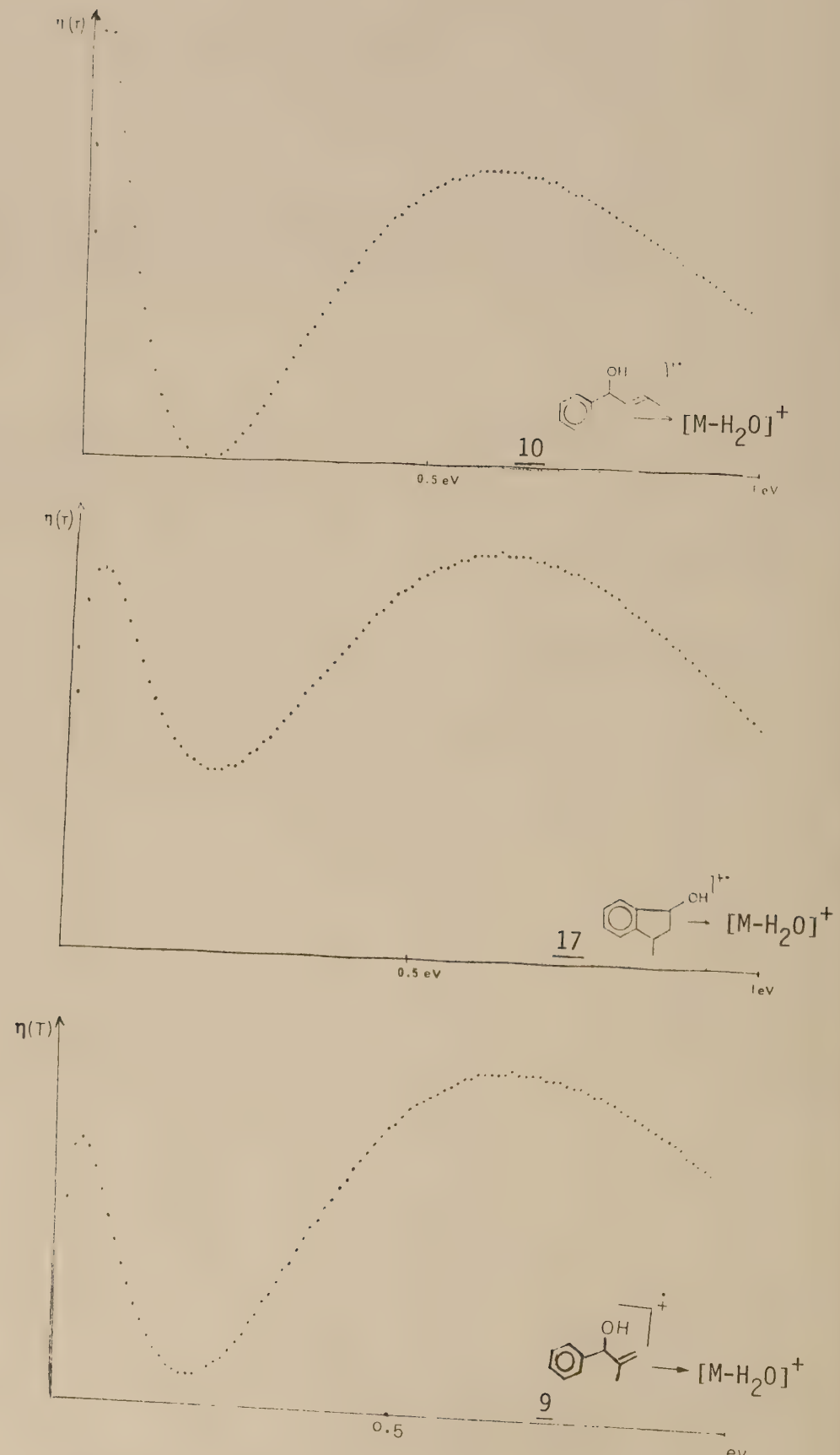


Figure 1 - Profils du pic métastable déconvolué m/z 130 $[M-H_2O]^+$ provenant des composés isomères 10, 17 et 9

1 - PLURALISME DES MODES D'ISOMERISATION

Plusieurs modes d'isomérisation semblent a priori possibles d'après la comparaison des tableaux 1, 2 et 4 .

a/ Isomérisation des alcools éthyléniques en composés carbonylés :

La comparaison des valeurs des intensités des pics de $T_{0,5}$ et de T_p montre que certaines isomérisations s'effectuent très facilement . C'est notamment le cas des composés dérivés carbonylés γ-phénylés : 5 ⇆ 13, 6 ⇆ 14 et dans une moindre mesure de 7 ⇆ 15 (schéma 9) .

Par contre, si la présence d'un pic m/z 120 dans le spectre de 10 laisse supposer une isomérisation 10 → 2, l'absence de pic m/z 133 dans le spectre de 2 indique que la réaction inverse ne se fait pas ou qu'elle est très lente (schéma 9) .

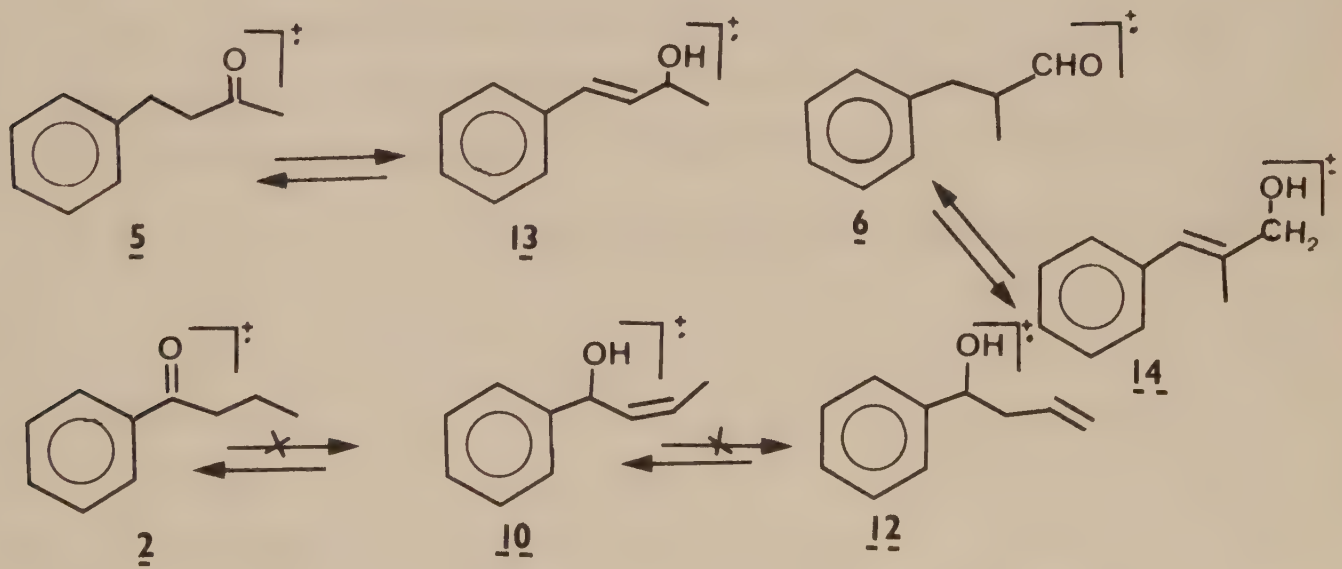


Schéma 9

b/ Migration de la double liaison

La comparaison de 10 et 12 montre également que si 12 → 10 (présence notamment d'un pic m/z 120 dans le spectre de 12) la réaction inverse ne se fait

pas (absence totale du pic m/z 107 dans le spectre de 10) . Par contre l'isomérisation 10 ⇆ 11 semble plausible .

c/ Isomérisation par transfert de méthyle

La présence d'un pic m/z 120 très intense dans le spectre de 9 et la comparaison des données relatives à 9 et 10 conduit à proposer une isomérisation avec transfert de méthyle 9 ⇆ 10 . Pour la même raison, il apparaît que les composés 13 et 14 s'isomérisent entre eux . Par contre, l'isomérisation 14 ⇆ 15, si elle a lieu, est très lente .

d/ Isomérisation avec transfert de phényle

Dans la première partie l'isomérisation du phényl-1 propénol-1 en alcool cinnamique par transfert de phényle a été démontrée . Un tel mécanisme devrait permettre les isomérisations 10 ⇆ 15 ou 9 ⇆ 14 .

La présence d'un pic m/z 120 dans les spectres des alcools et cétones γ-phénylés indique que ces modes d'isomérisation sont possibles mais la faible intensité du pic montre non moins clairement que ces réactions sont lentes .

e/ Ouverture des méthyl-2 et 3 indanols-1

La concordance des spectres et des valeurs de T_p de 9 et 18 et de 10 et 17 montre qu'il y a ouverture du cycle indanique (schéma 10) .

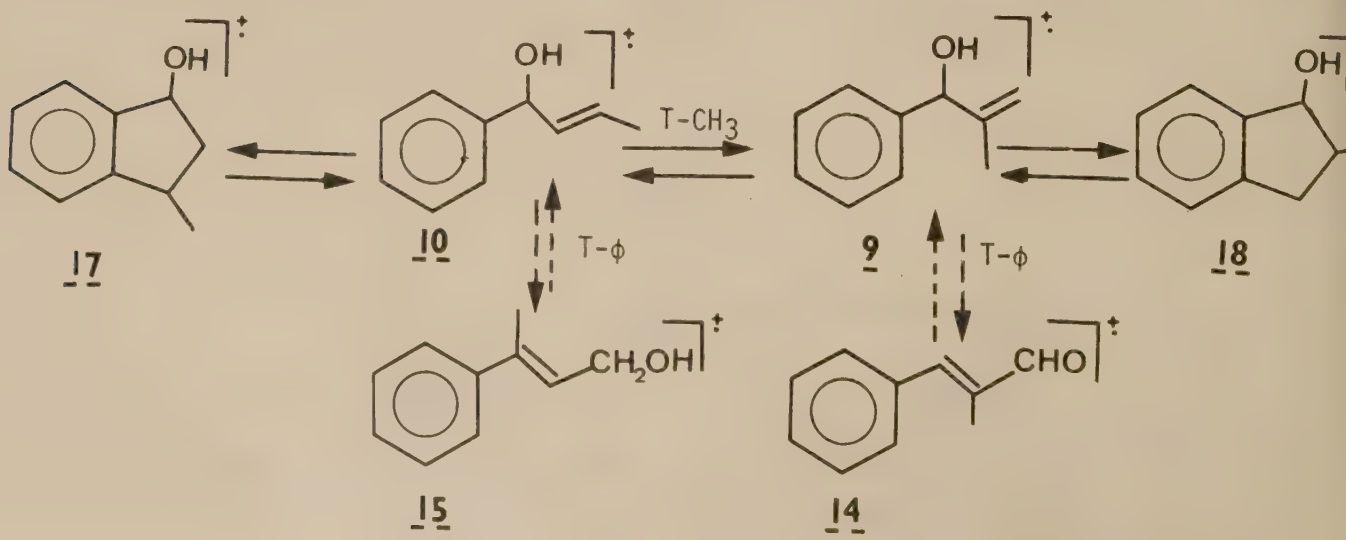


Schéma 10

Cette première comparaison "globale" des spectres masque en fait une complexité plus grande ; c'est ce que montre l'étude des ions formés .

2 - ORIGINE ET NATURE DES IONS FORMES

Ion m/z 105

Les valeurs de T_p montrent une variation du simple au double suivant le composé étudié . En fait le spectre MIKE de l'ion métastable m/z 105 sélectionné par le champ magnétique présente des pics m/z 77 $(105 - 28)^+$ et m/z 79 $(105 - 26)^+$ montrant un mélange de structures de l'ion initial $[C_6H_5\text{-}CO]^+$ et $[C_6H_5\text{-}C_2H_4]^+$.

Le rapport m/z 77/m/z 79 permet de donner - avec une forte imprécision - un ordre de grandeur du rapport $[C_6H_5CO]^+/[C_6H_5\text{-}C_2H_4]^+$. Celui-ci est de l'ordre de 5 pour le composé 17, de 1,5 pour le dérivé 10 et de 0 pour les cétones 1 et 2 . Le déplacement du pic m/z 105 dans les composés marqués confirme cette pluralité de structures .

Les composés deutériés de 2 indiquent une structure purement $[C_6H_5CO]^+$. Dans le spectre de 17c (bideutérié en position 2), 10 % environ du pic m/z 105 sont déplacés à m/z 107 . Ce dernier pic (vide infra) correspond à une composition $[C_6H_5C_2H_2D_2]^+$. De même la présence des pics m/z 106 et 107 dans le dérivé pentadeutérié 5a prouve à l'évidence l'existence d'un ion non oxygéné .

Les valeurs de ΔH_f de l'ion $[C_6H_5\text{-}CO]^+$, 169 kcal.mole^{-1} (8), de l'ion $[C_6H_5\overset{+}{C}H\text{-}CH_3]$, 200 kcal.mole^{-1} (5) et de l'ion isomère stabilisé par une forme "cyclopropyle" soit 205 kcal.mole^{-1} (4) conduisent à différentes valeurs de l'état final (schéma 11) .

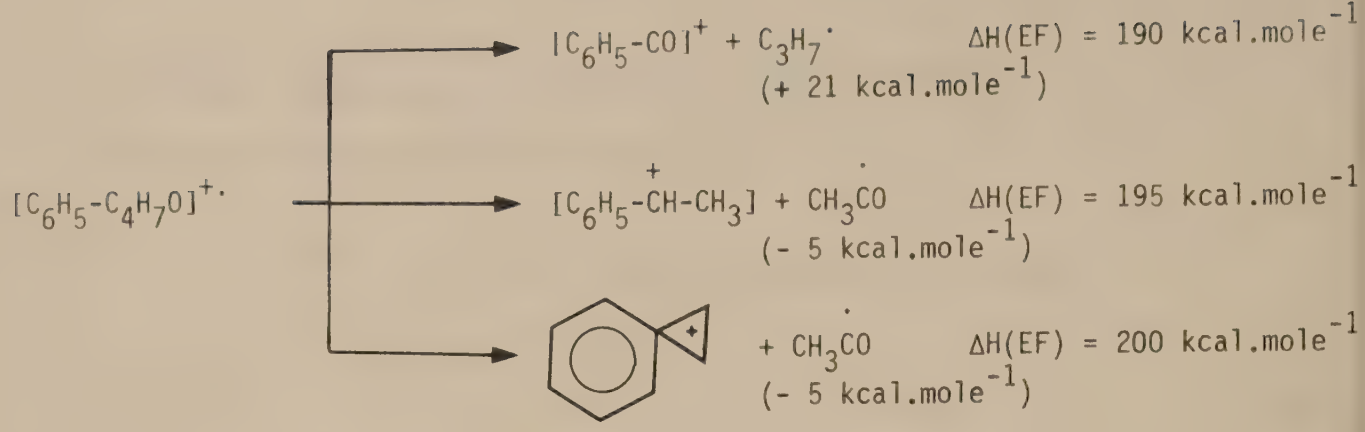


Schéma 11

Ion m/z 120 $[M-C_2H_4]^+$

Les composés marqués montrent que l'ion m/z 120 correspond à $[M-C_2H_4]^+$ et non à $[M-CO]^+$.

Par exemple, dans le spectre du dérivé trideutérié 17e (tableau 5) le pic m/z 120 n'est déplacé que pour 5 % à m/z 123 alors que ce déplacement devrait être total s'il y avait élimination de CO . Une valeur maximale du ΔH_f de l'ion $[C_6H_5-CH(OH)=CH_2]^{+\cdot}$ est 178 kcal.mole^{-1} (7), ce qui correspond à un ΔH_f de l'état final de 190 kcal.mole^{-1} .

Tableau 5 - Déplacement des pics m/z 105 et m/z 120 dans les spectres MIKE des dérivés marqués de 17

	m/z 105	106	107	108	109	119	120	121	122	123
17	92	8	-	-	-	9	1	-	-	-
17a 0-d_1	75	16	9	-	-	3	84	13	-	-
17b 1-d_1	5	86	9	-	-	2	13	84	-	-
17c 2,2-d_2	80	4	9	7	-	-	5	40	44	-
17d 1,0-d_2	1	74	9	-	-	-	6	84	9	-
17e 0,2,2-d_3	75	5	5	11	4	-	4	35	56	5

Ion m/z 133 $[M-CH_3]^+$

Les légères fluctuations observées dans les valeurs de T_p (tableau 4) ne permettent pas de conclure à un mécanisme unique de la perte d'un méthyle . Toutefois, comme il le sera montré dans la quatrième partie de ce travail, il est difficile de préciser - sauf dans quelques cas particuliers - la structure initiale des ions m/z 133 par le spectre CA ou MIKE de cet ion .

Par contre, les données thermodynamiques peuvent - malgré la marge d'erreur qu'elles comportent - exclure plusieurs des structures A, B, C, D ou E qui peuvent être a priori envisagées .

L'élimination d'un radical méthyle à partir de l'ion 11 donne un ion de structure A, le ΔH_f (A) = 162 kcal.mole^{-1} calculé à partir de l'affinité protonique de l'acétophénone (5) correspond, en tenant compte de la formation du radical méthyle, à un ΔH_f de l'état final de 195 kcal.mole^{-1} .

La structure B s'obtient après élimination d'un méthyle de l'ion moléculaire 13 . Elle a été calculée en assimilant l'affinité protonique du phényl-3 propénol à celle d'un aldéhyde aliphatique, soit 186 kcal.mole^{-1} (5) . L'erreur est de l'ordre de 3 kcal.mole^{-1} . Le ΔH_f (B) = 182 kcal.mole^{-1} donne : ΔH_f (EF) = 215 kcal.mole^{-1} .

L'ion moléculaire de 5 conduit à la structure C après perte du méthyle lié au carbone . Etant donné que le ΔH_f de $[CH_3CO]^+$ calculé à partir de l'affinité protonique du cétène (5) est de 170 kcal.mole^{-1}, on peut attribuer à la structure C un ΔH_f de 182 kcal.mole^{-1} . Après addition de l'enthalpie de formation d'un radical méthyle, le ΔH_f de l'état final est de l'ordre de 215 kcal.mole^{-1} .

Toutefois la charge sur l'oxygène peut être stabilisée par le noyau benzénique ; on obtient alors une forme limite D dont le ΔH_f peut être calculé en l'assimilant à une indanone protonée sur le noyau . Le ΔH_f obtenu, 158 $\pm$ 6 kcal.mole^{-1} correspond à un ΔH_f (EF), de 191 $\pm$ 6 kcal.mole^{-1}, compte tenu de

l'enthalpie de formation de CH_3 .

Enfin l'ion E est le plus stable : ΔH_f = 176 kcal.mole^{-1} (3) (5) ; il correspond à la perte de méthyle à partir du méthyl-1 indanol-1 19 et conduit à l'indanone-1 protonée .

Ces données conduisent à exclure les formes B et C pour ne retenir que A, D ou E .

Toutefois, la valeur beaucoup plus forte de T_p lors de la transition $M^{+\cdot}$ → m/z 133 pour le composé 19 est en accord avec la formation de l'ion E dans ce seul cas (tableau 4) . Les valeurs plus élevées de T_p pour les autres composés indiquent la formation initiale d'un ion moins stable de structure A et D .

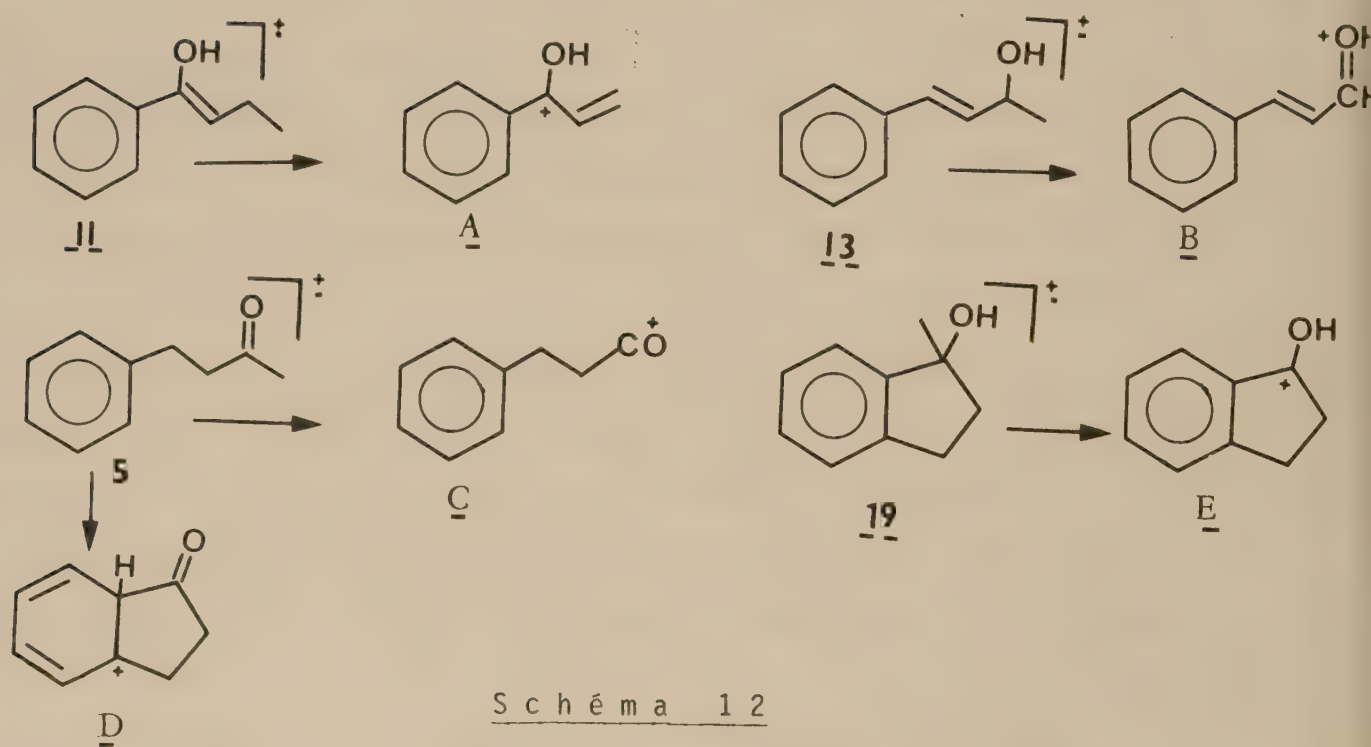


Schéma 12

3 - ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES : MECANISMES PROPOSES

Les composés marqués préparés à ce jour donnent des indications complémentaires quant au processus d'isomérisation .

3 . 1 - Etude du phényl-1 butène-2 ol

Le tableau 5 reproduit le déplacement des pics dans les composés deutériés. Le pic m/z 120 demeure à m/z 120 pour 87 % dans le dérivé O-d 10a ce qui exclut un transfert 1-3 et laisse supposer un transfert 1-4 ou 1-5 de cet hydrogène . Dans le dérivé 10b les échanges partiels observés avant rupture découlent, soit d'une isomérisation lente en formé énol 10 ⇆ 11, soit du réarrangement 10 ⇆ 9 .

Le mécanisme le plus plausible semble être une isomérisation par transfert 1-2 (cf. Partie I) suivie du transfert de l'hydrogène hydroxylique sur l'ion b ainsi formé (schéma 13) :

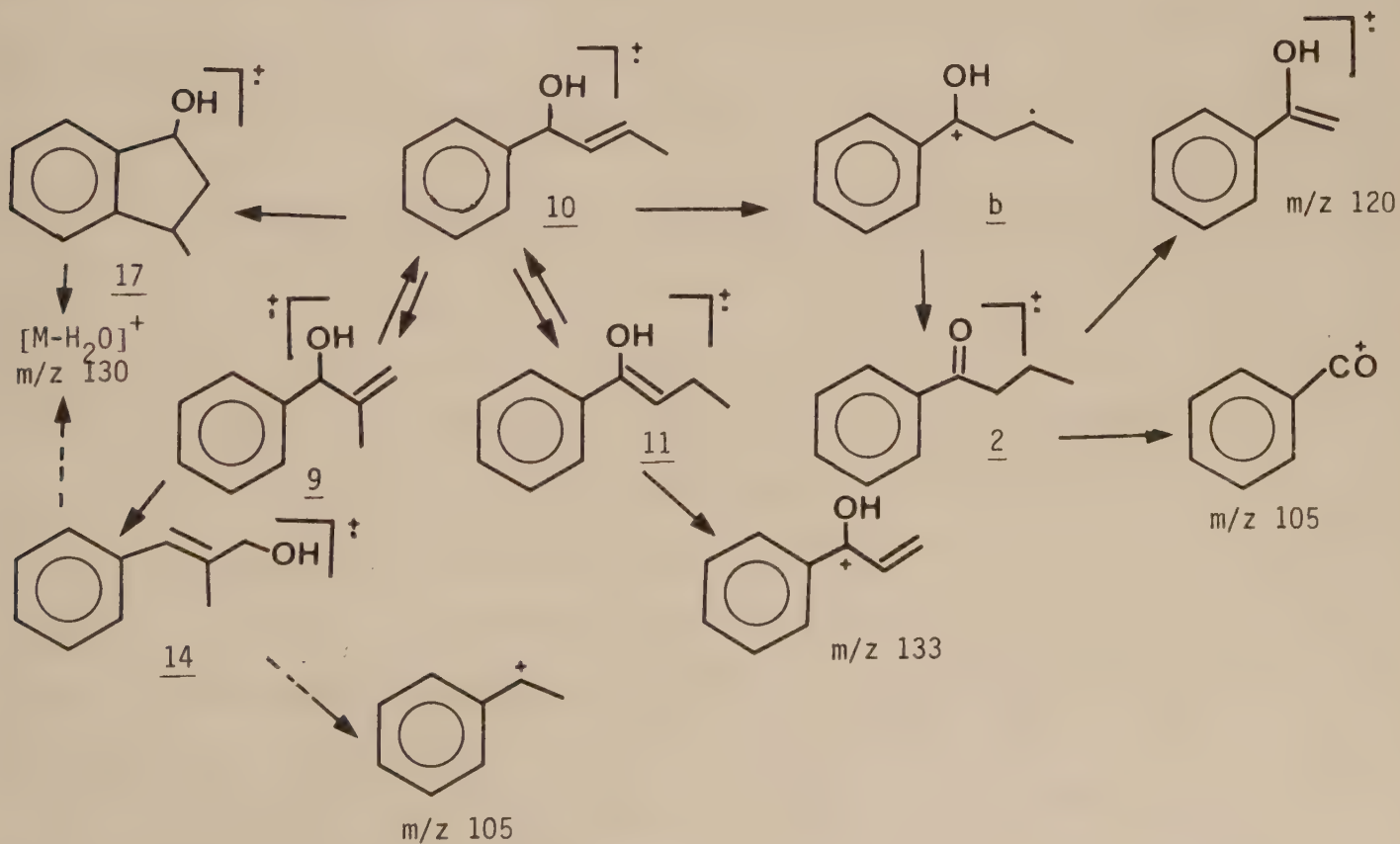


Schéma 13

- la nature composite de l'ion m/z 105 est confirmée par les largeurs différentes des pics m/z 105 et m/z 106 dans les composés deutériés . L'ion $[C_6H_5\text{-}CO]^+$ provient de l'isomérisation en cétone 2 . L'ion $[C_6H_5\text{-}C_2H_4]^+$ nécessite un réarrangement .
- le pic m/z 133 $[M\text{-}CH_3]^+$ se forme sans échange préalable des hydrogènes du groupe méthyle et correspond notamment à la rupture de l'énol 11 .
- le dérivé pentadeutérié sur le noyau 10c montre que l'élimination d'eau s'effectue sans participation des hydrogènes du cycle aromatique . Une élimination sans cyclisation semble hautement improbable dans la mesure où elle conduirait au phényl-1 butadiène dont le ΔH_f est très élevé .

Cette élimination d'eau s'effectue au moins par deux mécanismes (cf. les deux valeurs de T_p : tableau 4) et suppose, soit une isomérisation en tétralol-1 16 après isomérisation en cétone 2, soit, après isomérisation, en méthyl-3 indanol-1 17 .

On peut en effet constater que l'intensité du pic $[M\text{-}H_2O]^{+\cdot}$ est beaucoup plus forte dans les méthyl-indanols 17 et 18 que dans les composés isomères La formation de cet ion sera étudiée dans ce cadre là .

3 . 2 - Fragmentation du phényl-1 méthyl-2 propène- 2 ol 9

Les tableaux 1 et 2 témoignent de l'isomérisation 9 ⇆ 10 ; l'identité de comportement des dérivés O-deutériés 9a et 10a la confirme (tableau 6) . Deux mécanismes peuvent rendre compte de ce phénomène (schéma 14) .

Le marquage au carbone treize permettra de choisir entre les processus α et β . Il faut toutefois observer que d'autres isomérisations de la chaîne, 13 ⇆ 14 par exemple, s'expliquent parfaitement par le mécanisme α . Tout comme les réactions avec transfert d'hydrogènes déjà mentionnées, ces réactions d'isomérisation de la chaîne s'effectuent toutes rapidement à l'exception de la réaction 14 ⇆ 15 qui est très lente .

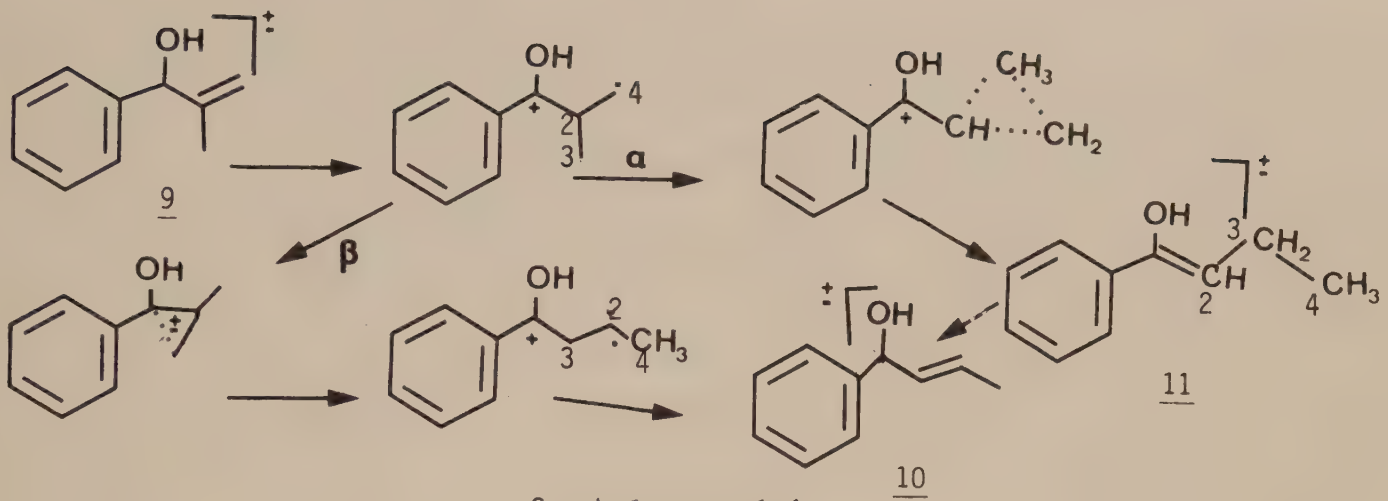


Schéma 14

Tableau 6 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des composés deutériés de 9, 10, 12 et 15

m/z	104	105	106	107	109	110	111	119	120	121	123	124	125
9	6	90	4	-	-	-	-	7	93	-	-	-	-
9a O-d_1	-	66	28	11	-	-	-	-	87	13	-	-	-
10	6	93	3	-	-	-	-	3	97	-	-	-	-
10a O-d_1	-	46	52	2	-	-	-	-	87	13	-	-	-
10b 1-d_1	-	56	42	2	-	-	-	-	48	52	-	-	-
10c ϕ-d_5	-	-	-	-	7	90	3	-	-	-	15	2	83
12	1	96	3	-	-	-	-	3	97	-	-	-	-
12a ϕ-d_5	-	-	-	-	24	67	9	-	-	-	8	8	84
15	-	-	-	-	-	35	65	-	-	-	-	-	-
15a ϕ-d_5	-	-	-	-	5	25	70	-	-	-	-	-	-

3 . 3 - Fragmentation du phényl-3 méthyl-3 propène-2 ol 15

Le spectre très proche de celui de l'aldéhyde 7 se distingue nettement de ceux des autres isomères par la largeur du pic m/z 130 $[M-H_2O]^{+\cdot}$ et la présence d'un pic intense m/z 106 $[M-C_2H_2O]^{+}$.

La valeur de T_p pour 15 et 7 montre sans ambiguïté que le mécanisme de perte d'eau est différent . Ce phénomène est pleinement confirmé par les composés pentadeutériés sur le noyau aromatique . Alors que dans les composés 10 et 11 (tableau 5) l'élimination d'eau n'implique pas les hydrogènes aromatiques, le spectre de 15a prouve au contraire qu'un tel hydrogène est arraché lors de la fragmentation de 15 (schéma 15) . On peut constater que le mécanisme proposé conduit à l'ion final le plus stable, ce qui ne serait pas le cas s'il se produisait pour l'ion 10 .

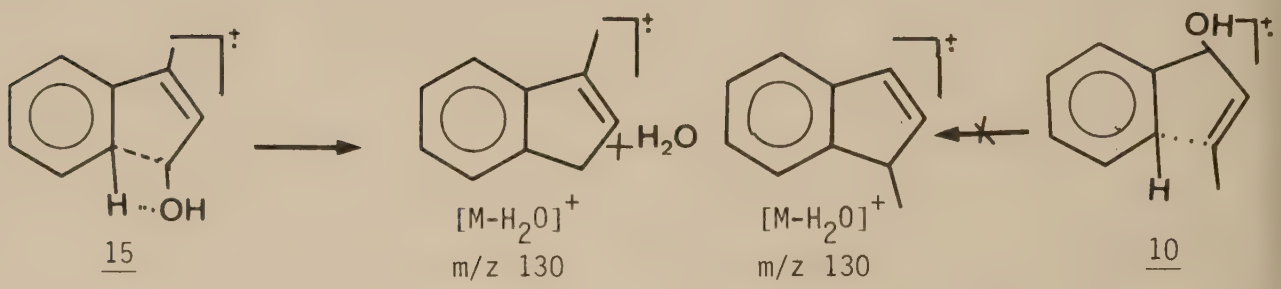
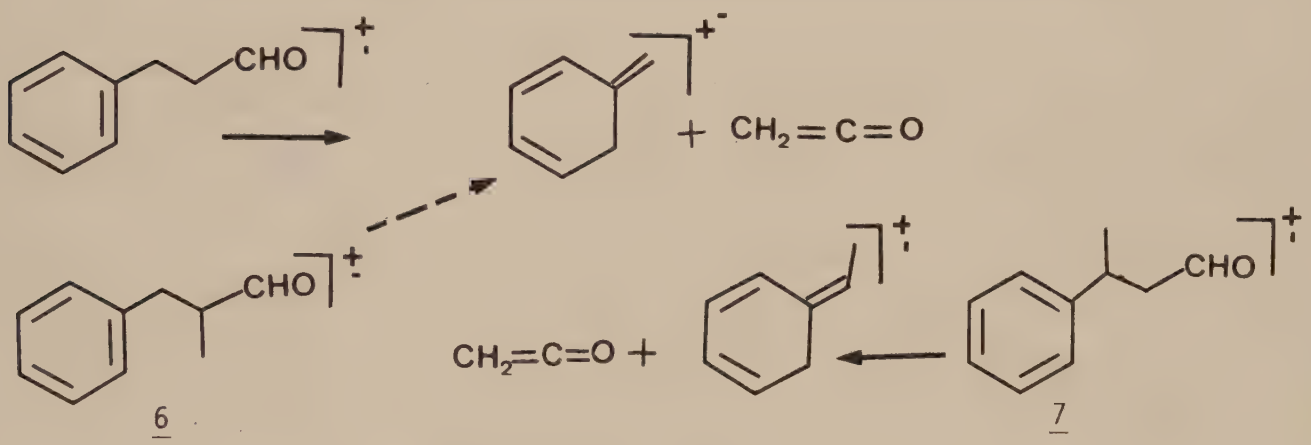


Schéma 15

Dans la première partie, il a été montré que la fragmentation de phényl-3 propanal conduisait à un ion m/z 92 de structure "cyclohexatriène" . Ce processus n'est que marginal dans la cétone 5 du fait de l'absence d'hydrogène transférable en position correcte mais n'est pas non plus observé dans l'aldéhyde 6 .

Dans ce dernier cas, le ΔH_f de l'état final correspondant à l'ion m/z 92 (environ 200 kcal.mole^{-1}, voir Partie I) est sensiblement plus élevé que les ΔH_f des états finals correspondant aux ions observés dans le spectre (de l'ordre de 190 à 195 kcal.mole^{-1}, d'après le paragraphe précédent) . La présence d'un ion m/z 106 dans les spectres de 7 et 15 semble donc liée à la stabilisation du système hexatriène par un méthyle (schéma 16) :



6 7

Schéma 16

3 . 4 - Isomérisation par transfert de phényle

Tous les composés γ-phénylés (5, 6, 7, 13, 14, 15) présentent un pic m/z 120 de faible intensité . Il y a donc une transposition lente avec transfert de phényle suivant le processus décrit pour le phényl-1 propénol-1 dans la première partie de ce travail .

4 - ETUDE DU METHYL-3 INDANOL-1 17

a/ Les déplacements des pics dans les composés deutériés figurent dans le tableau 6 . Le pic m/z 120 est constitué (pour au moins 90 %) par l'ion $[C_6H_5C_2H_3O]^{+\cdot}$; la très faible intensité du pic m/z 123 dans le dérivé 17e indique que la participation de l'ion $[M-CO]^{+\cdot}$ est négligeable .

Le déplacement à m/z 121 de ce pic dans le dérivé deutérié en position 1 (17b) est en accord avec un mode d'ouverture supposant le transfert de cet hydrogène (schéma 17) . L'échange très partiel de l'un des hydrogènes en position 2 peut être expliqué par une isomérisation réversible lente en forme énolique 11 .

Enfin l'hydrogène hydroxylique est majoritairement éliminé mais s'échange partiellement avec ceux en position 3 (voir chapitre I) .

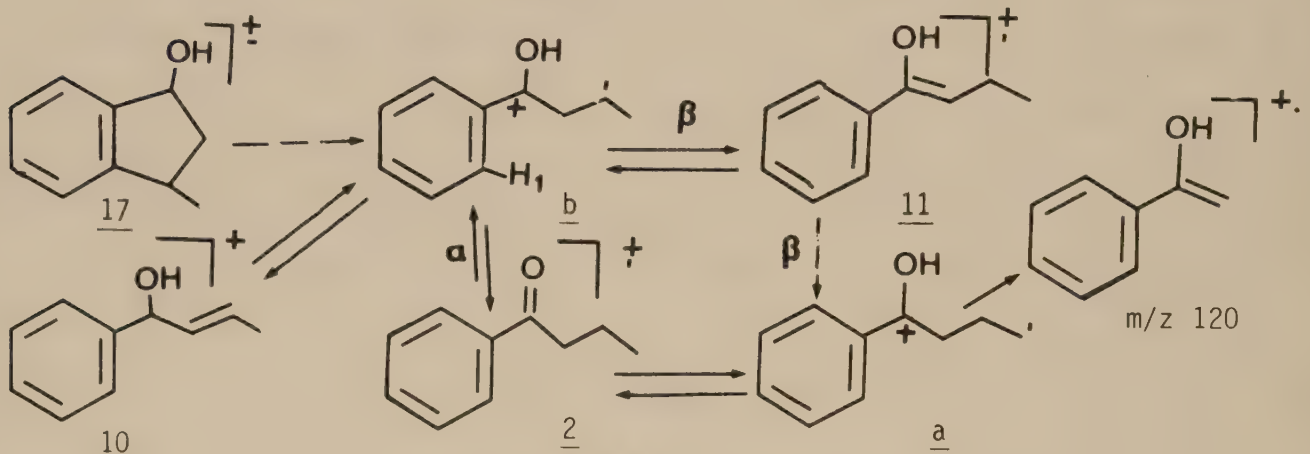


Schéma 17

Les modes d'isomérisation représentés schéma 17 laissent ouvertes deux possibilités :

- le passage par la forme énol (β)
- le réarrangement en cétone par transfert de l'hydrogène hydroxylique sur le carbone 3 (α) .

Le taux élevé d'élimination de l'hydrogène hydroxylique et la rétention importante dans l'ion des hydrogènes en position 2 plaident en faveur de l'existence de la séquence (α) sans pour autant exclure toute participation de la séquence β . Il convient toutefois d'observer que le transfert d'un hydrogène en β d'un carbonyle sur celui-ci suppose une énergie de 20 kcal.mole^{-1} au moins (9) (10) (11) quand l'hydrogène transféré est primaire . Même si elle

est moindre dans le cas étudié, cette étape de l'isomérisation est lente et irréversible . De même la réaction 11 ⇆ a nécessite un transfert 1-3 d'hydrogène nécessitant une énergie critique du même ordre de grandeur (12) .

Le pic m/z 105 est constitué majoritairement par l'ion $[C_6H_5\text{-}CO]^+$. Les composés deutériés c et e (tableau 6) montrent que le taux de rétention des hydrogènes en position 2 est faible et que la proportion d'ions $[C_6H_5\text{-}C_2H_4]^+$ est de l'ordre de 10 à 15 % environ . Ces données sont corroborées par le spectre MIKE de l'ion m/z 105 (vide supra) .

Le déplacement presque total de l'ion m/z 105 à m/z 106 dans les spectres des composés marqués b et d confirme le mode d'ouverture proposé schéma 17 et nécessitant le transfert de l'hydrogène en position 1 .

Le pic $[M\text{-}H_2O]^{+\cdot}$ est composite . L'hydrogène en position 1 semble ne pas participer du tout à la rupture . Il en est sans doute de même des hydrogènes du noyau aromatique, l'isomérisation 10 ⇆ 17 étant réversible . Cette proposition dont la confirmation définitive nécessitera d'autres marquages est corroborée par le spectre de 10c pentadeutérié sur le noyau : les hydrogènes aromatiques ne sont pas éliminés . Dans les composés deutériés en position 2 et sur l'hydroxyle, le déplacement des composantes larges et fines n'est pas identique (figure 2) . Malgré les imprécisions inhérentes à la forme du pic (superposition des pics $[M\text{-}H_2O$, DHO et $D_2O]^{+\cdot}$ ayant chacun un ou deux mécanismes), il est possible de préciser :

i/ que la composante large découle d'un mécanisme précédé d'échanges lents . L'hydrogène hydroxylique est éliminé, les hydrogènes en position 2 se retrouvent dans l'ion (17a, c et e) . Compte tenu de la largeur du pic, l'état final est très bas et correspond à la structure la plus stable .

Le mécanisme proposé schéma 18 suppose l'élimination de l'hydrogène en position 3, la rupture s'effectuant avec transfert concerté d'un hydrogène .

ii/ que la composante fine correspond à $[M-H_2O]^{+\cdot}$ et à $[M-DHO]^{+\cdot}$ dans les dérivés 17a et 17c et presque uniquement à $[M-DHO]^{+\cdot}$ dans le composé e . Il y a donc échange de l'hydrogène hydroxylique et des hydrogènes en position 2 avant rupture . Il y a aussi élimination d'un autre hydrogène sans doute en position 3 . Il est donc très probable que l'échange s'effectue après isomérisation partiellement réversible en ortho isopropyl benzaldéhyde, l'élimination d'eau s'effectuant sur cette forme .

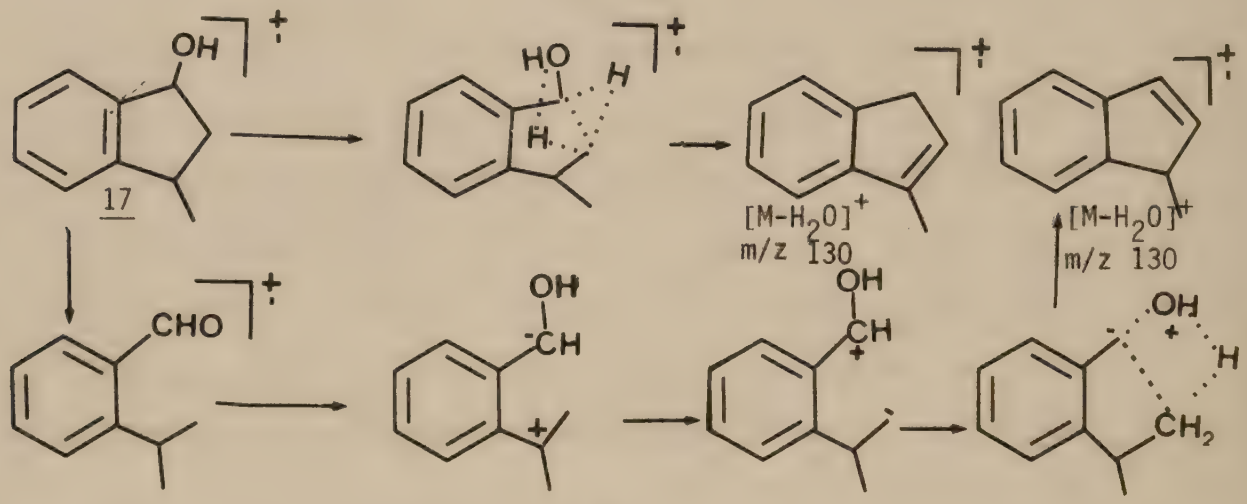


Schéma 18

CONCLUSION

Si l'étude des ions $[\phi\text{-CO}]^+$ et $[\phi\text{-CH(OH)=CH}_2]^{+\cdot}$ a permis de mettre en évidence un mode d'ouverture avec transfert de l'hydrogène en 1, seul le mécanisme minoritaire donnant la perte d'eau laisse supposer un mode d'isomérisation avec transfert de l'hydrogène hydroxylique .

La présence d'une forme ortho-isopropyl-benzaldéhyde ne peut être corroborée par la perte de CO, l'ion $[M-CO]^+$ étant pratiquement absent .

L'ion $[M-CH_3]^+$ ne peut non plus être engendré par la rupture d'une telle forme . Dans une telle hypothèse ce pic devrait être déplacé pour 50 % à m/z 133

$[M-CD_2H]^+$ dans le composé bideutérié, ce qui n'est pas le cas (schéma 18) .

Bien au contraire, le mode de déplacement du pic m/z 120 dans les dérivés a, c et e montre clairement que cette isomérisation est difficile et en tout état de cause que très partiellement réversible pour la fraction la plus basse de la distribution d'énergie des ions concernés dans un spectre MIKE .

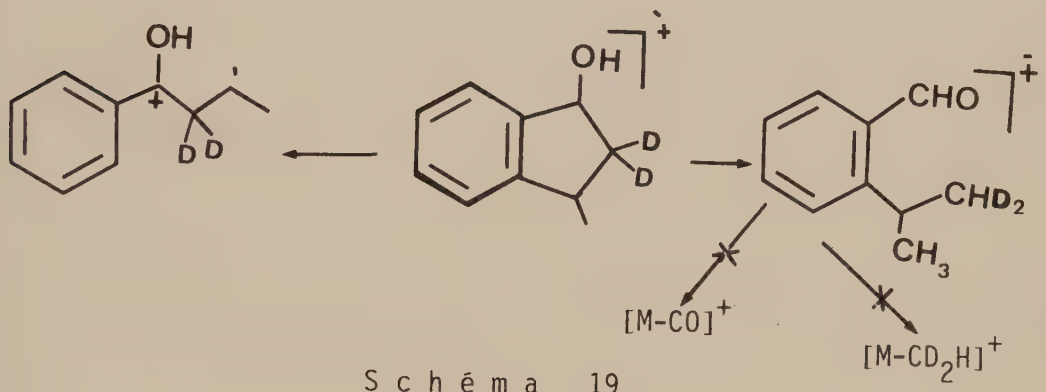
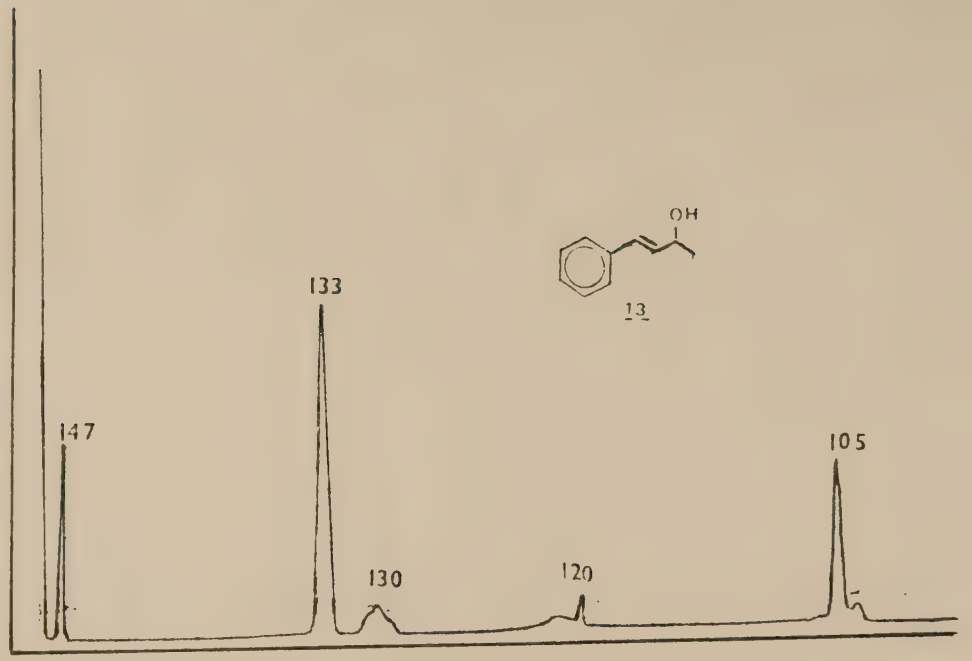
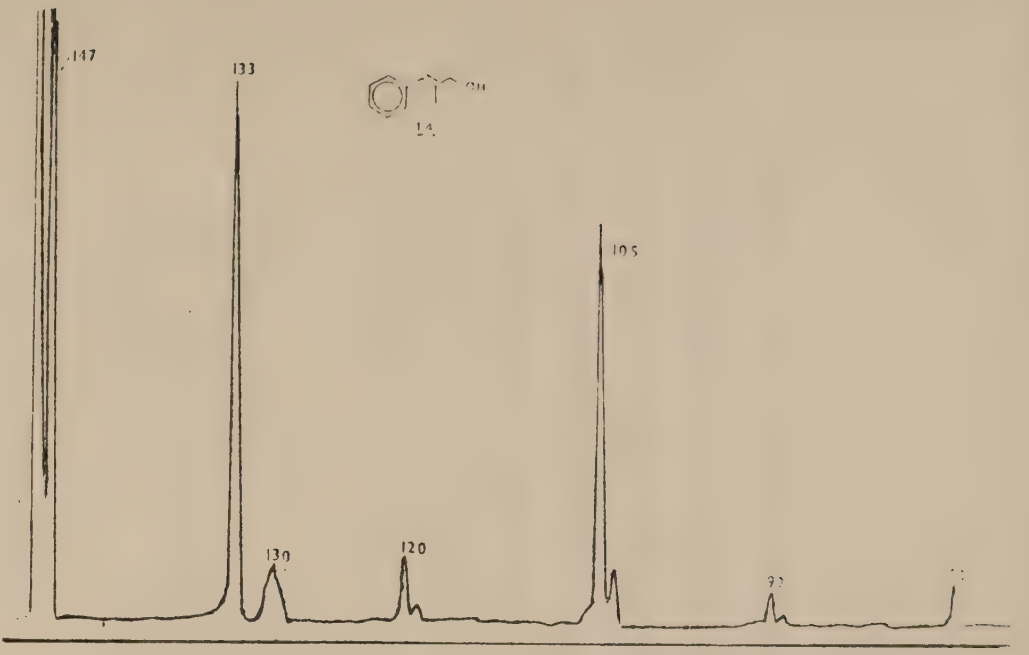
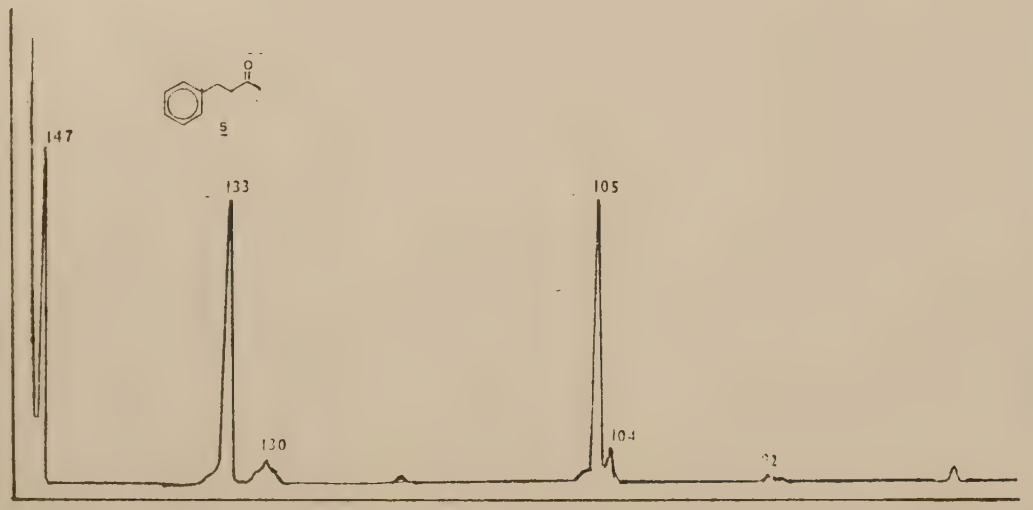
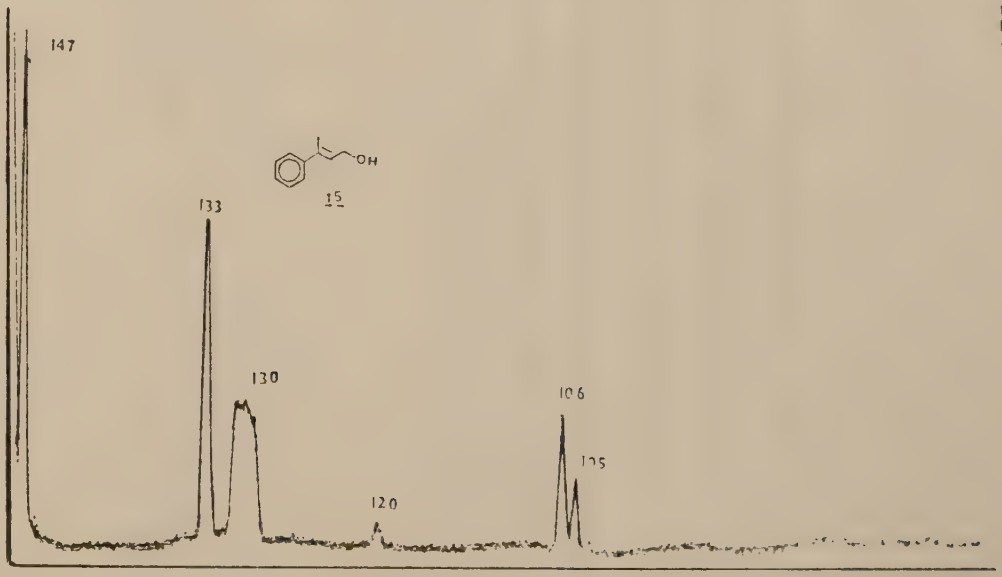


Schéma 19

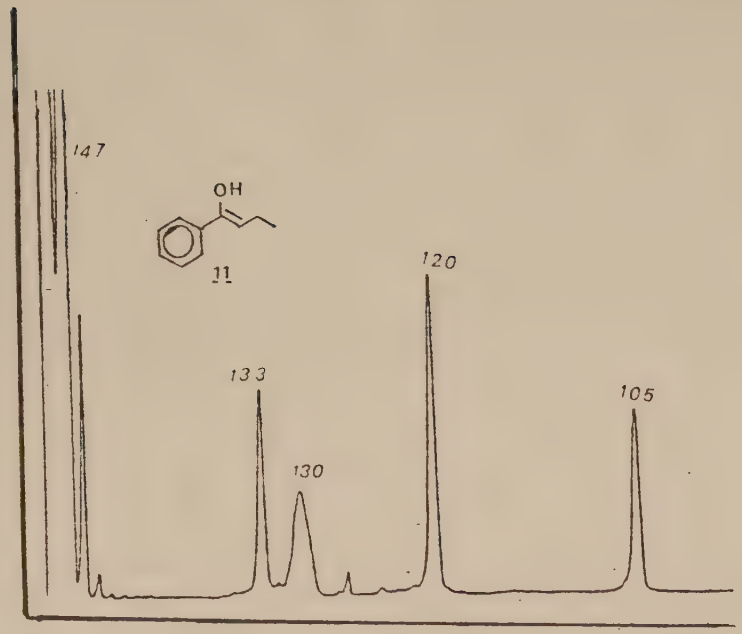


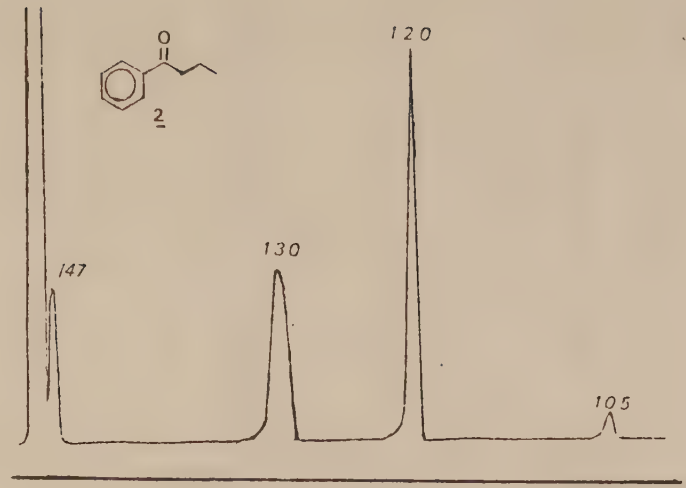


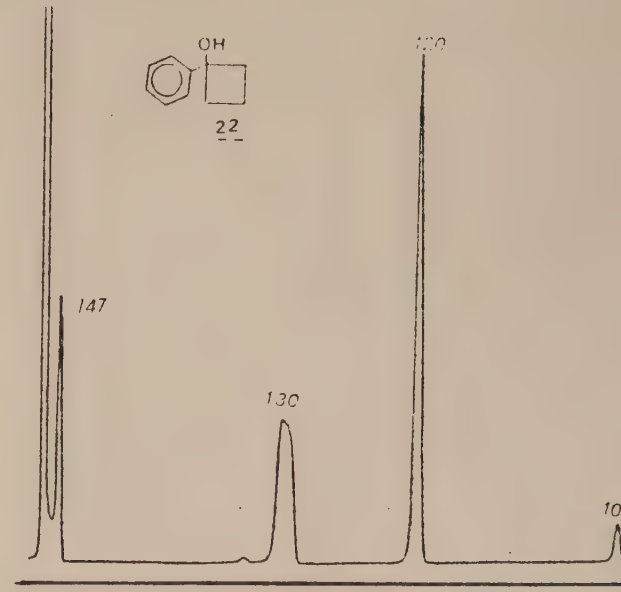


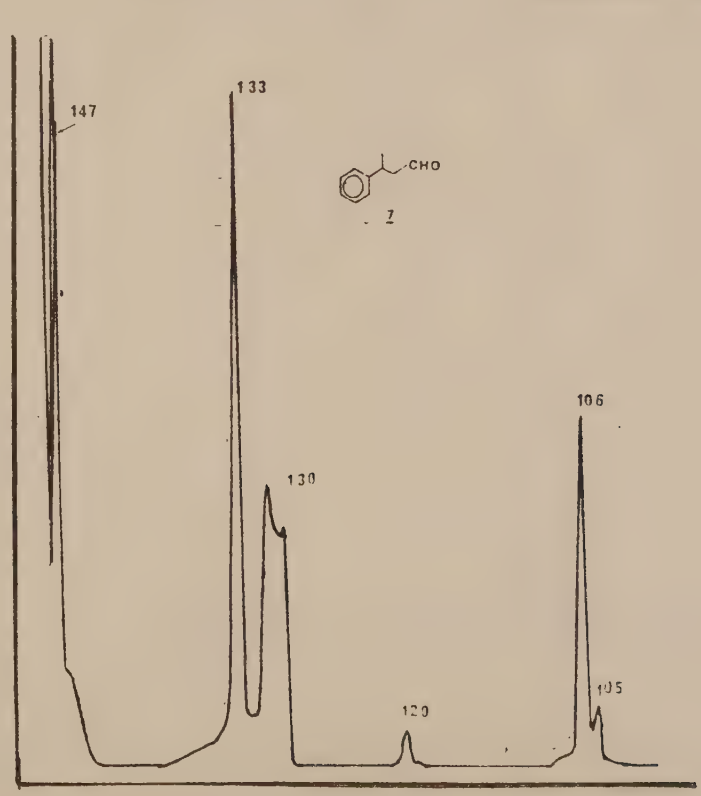


Spectres MIKE des composés isomères 13, 14, 5 et 15





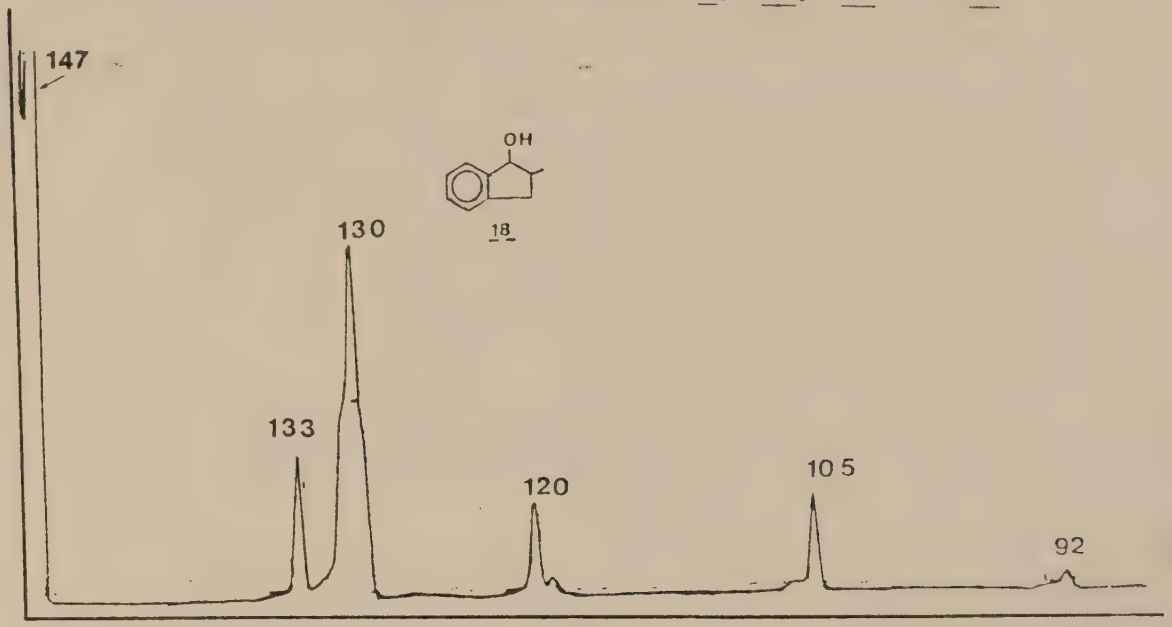


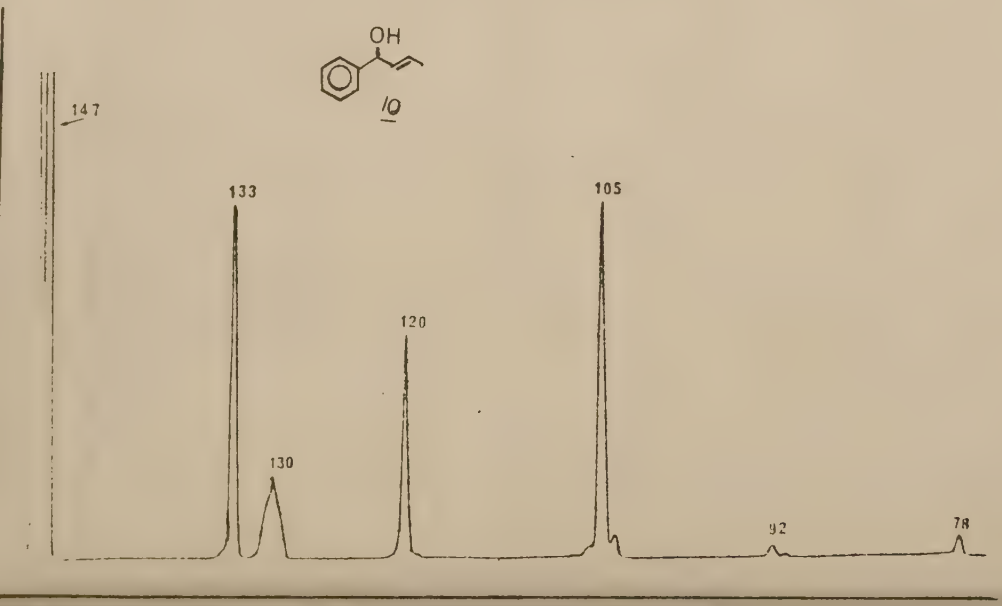


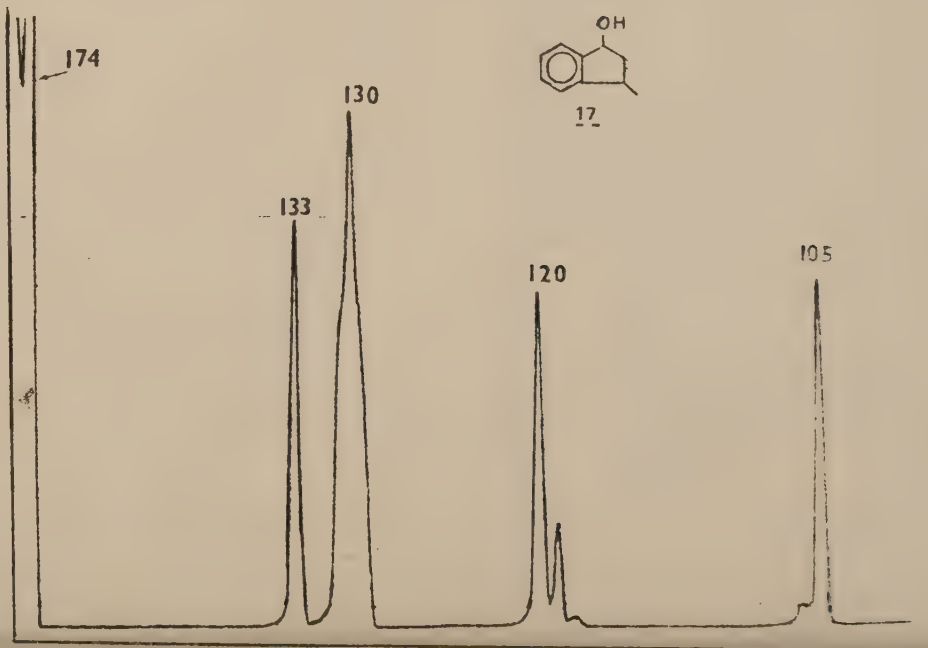
Spectres MIKE des composés isomères :

11, 2, 22 et 7

Spectres MIKE des composés isomères 9, 18, 10 et 17







B I B L I O G R A P H I E

1 H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ
Tetrahedron Letters, 22, 2875 (1981)

2 M. L. GROSS, E. CHIN, D. POKORNY et F. L. de ROOS
Org. Mass Spectrom., 12, 55 (1977)

2' C. S. GROENWOLD et M. L. GROSS, Org. Mass Spectrom., 17, 271 (1982)

3 S. W. BENSON, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York (1968)

4 H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEINER et J. T. HERRON
J. of Phys. and Chem., reference data 6 (1977) Supplément N° 1

5 R. WALDER et J. L. FRANKLIN
Int. J. Mass Spectrom. and Ions Phys., 36, 85 (1980)

6 J. A. KERR, Chem. Rev., 66, 465 (1966)

7 H. E. AUDIER, A. MILLIET, M. MRUZEK, P. J. DENHEZ, P. DIZABO et C. SCHAAL
Can. J. Chimie, vol. 59, 968 (1981)

8 R. G. McLOUGHLIN et J. C. TRAEGER
Org. Mass Spectrom., 14, 434 (1979)

9 D. J. McADOO, W. FARR et C. E. HUDSON
J. Amer. Chem. Soc., 102, 5165 (1980)

10 H. E. AUDIER et C. MOUSTAPHA
Nouveau Journal de Chimie, 6, 101 (1982)

11 Y. HOPPILLIARD, G. BOUCHOUX, P. JAUDON
Nouveau Journal de Chimie, 6, 43 (1982)

.../.../...

12 a) A. S. GORDON, D. C. TARDY et R. IRETON

J. Phys. Chem., 80, 1400

b) K. W. WATKINS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6355 (1971)

c) K. W. WATKINS, J. Phys. Chem., 77, 2938 (1973)

d) A. G. SHOSTENKO, V. E. MYSHKIN et V. KIM

React. Kinet. Catal. Lett., 10, 311 (1979)

TROISIEME PARTIE

LE REARRANGEMENT "CYCLOHEXANE, METHYL-CYCLOPENTANE" (ALCOOLS, ETHERS ET AMINES CYCLIQUES) ISOMERISATION DES IONS $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$ $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$ ET $[CH_3\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$

Dans le cadre de l'étude des ions $[C_6H_5\text{-}C_nH_{2n-1}O]^{+\cdot}$, le comportement des ions $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$ 1 à 4, en partie déjà étudié, a été comparé à celui des homologues supérieurs $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$ (5 à 9) et $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$ (10 à 19) (schéma 1) .

Cela nous a conduits à étudier les processus de rupture et d'isomérisation des systèmes cyclohexaniques et cyclopentaniques (schéma 2) .

L'isomérisation du cyclohexanol en méthyl cyclopentanol a été proposée par SEIBL et col. (1) pour expliquer certaines fragmentations du cyclohexanol à 70 eV .

Le mécanisme a été précisé lors de l'étude d'éthylène-acétals dérivés de cétones cycliques marquées au carbone treize et au deutérium (2) (3) .

Il a alors été montré qu'il y avait compétition entre les mécanismes de rupture et les mécanismes d'isomérisation, ces derniers ayant une importance plus grande quand on passait de 70 eV à 12 eV .

Les spectres MIKE découlant de la fragmentation d'ions moléculaires de faible énergie interne étaient donc particulièrement adaptés à l'étude de la réaction d'isomérisation .

Dans un premier chapitre, sera précisé le caractère général du réarrangement "cyclohexane-méthyl cyclopentane" (alcools, amines, éthers, cétals, etc... schéma 2) :

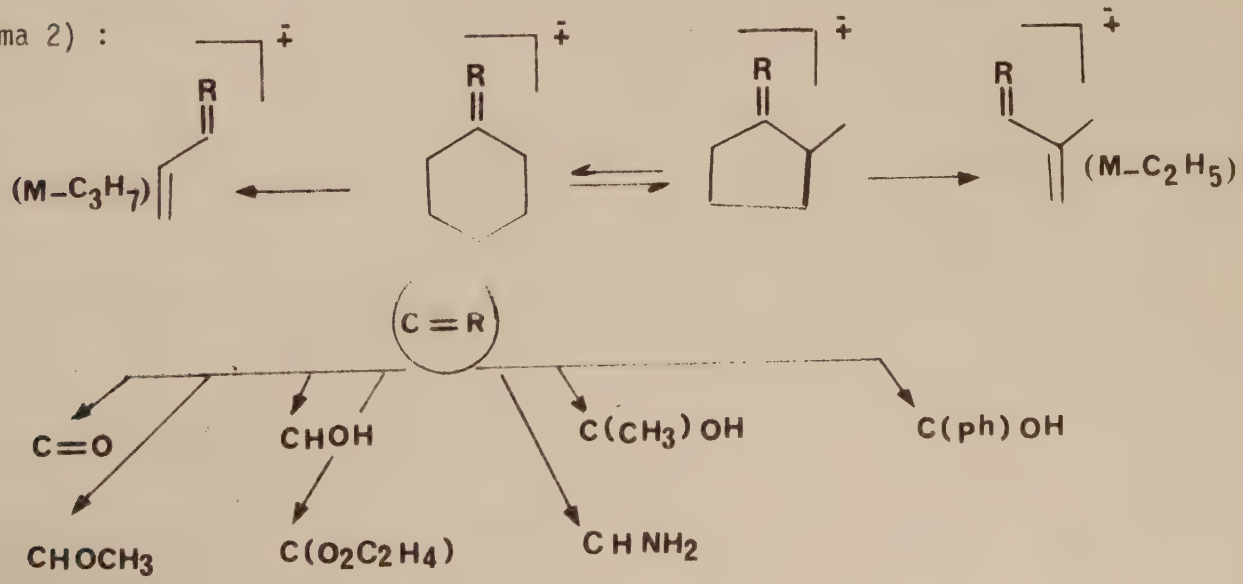
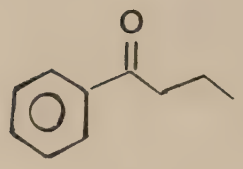
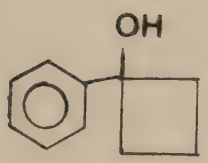


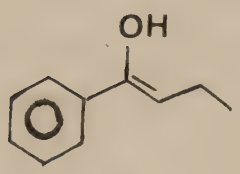
Schéma 2



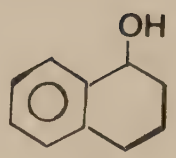
1



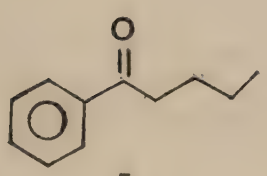
2



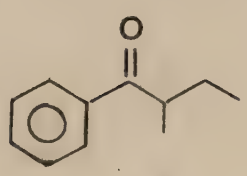
3



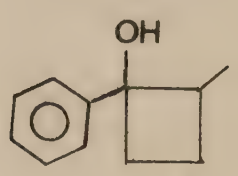
4



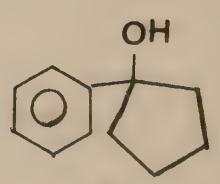
5



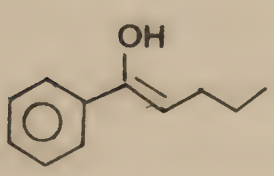
6



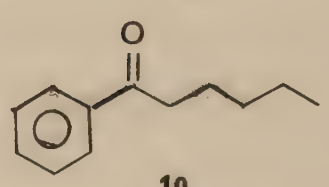
7



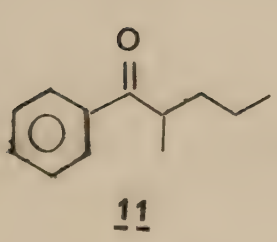
8



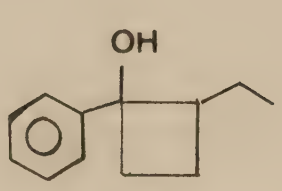
9



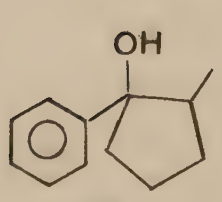
10



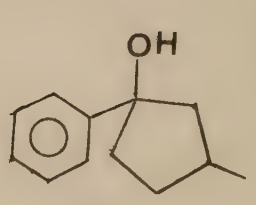
11



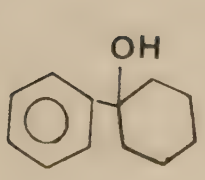
12



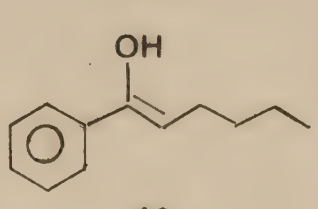
13



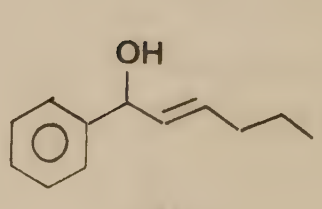
14



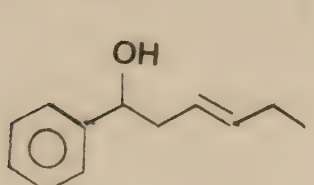
15



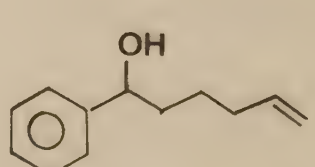
16



17



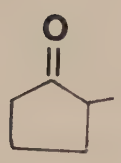
18



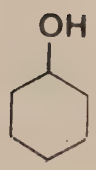
19

Schéma 1

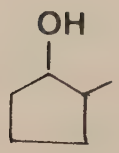
20



21

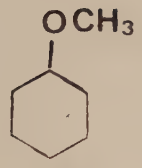


22

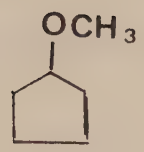


23

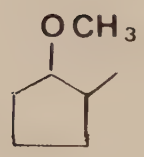
24



26

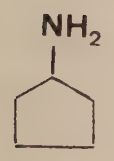


25

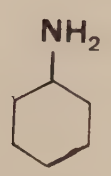


27

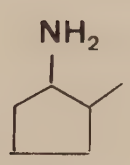
28



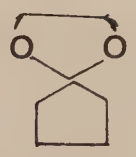
29



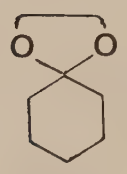
30



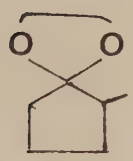
31



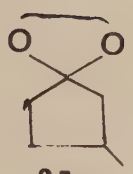
32



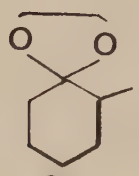
33



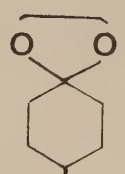
34



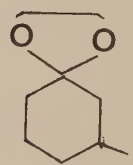
35



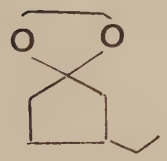
36



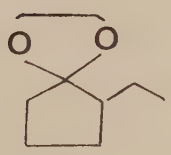
37



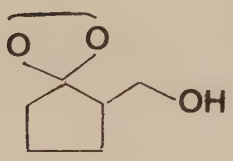
38



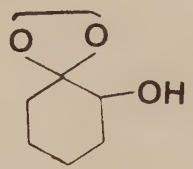
39



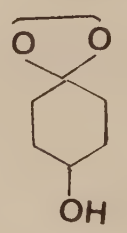
40



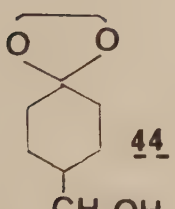
41



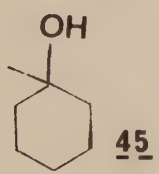
42



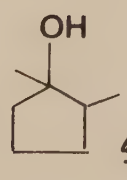
43



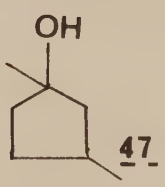
44



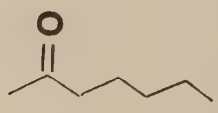
45



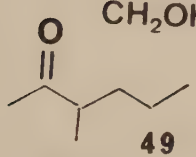
46



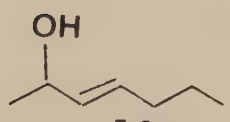
47



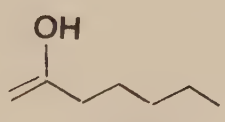
48



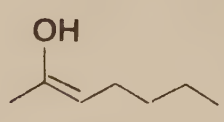
49



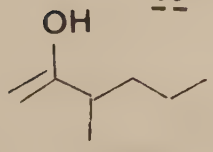
50



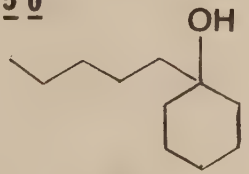
51



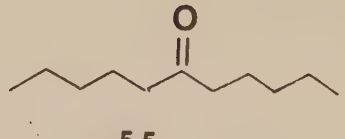
52



53



54



55

Schéma 1 (suite)

Dans un deuxième chapitre les mécanismes d'isomérisation ont été étudiés dans le cas le plus simple : celui où la fonction R n'intervient pas dans les échanges d'hydrogènes .

Les éthers (25 à 28), les amines (29 à 31) et les cétals (32 à 44) ont permis de montrer une grande similitude dans le comportement de ces dérivés et de mettre en évidence les vitesses relatives des divers types de transfert d'hydrogènes .

Dans un troisième chapitre, la fragmentation des méthyl-1 cyclanols 45 et 46 a permis d'interpréter les spectres MIKE des méthyl cétones .

Enfin, dans un quatrième chapitre, l'ensemble des résultats précédemment obtenus a permis de donner une interprétation rationnelle de la fragmentation des phényl-1 cyclanols et des composés isomères 1 à 19 .

C H A P I T R E I

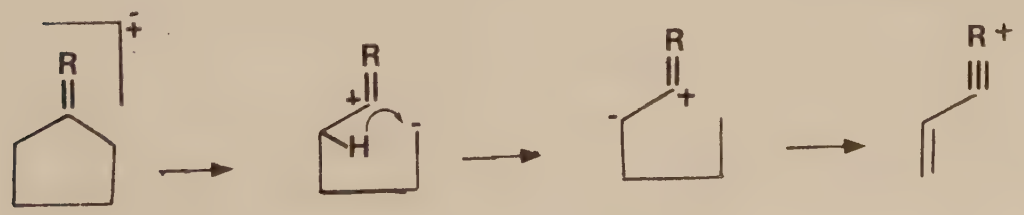
CARACTERE GENERAL DE LA TRANSPOSITION " CYCLOHEXANE-METHYL CYCLOPENTANE"

Sept couples de dérivés du cyclohexane et du méthyl-2 cyclopentane ont été étudiés (schéma 2) . Les résultats montrent le caractère général et quantitatif de ce réarrangement pour les ions moléculaires de faible énergie interne .

1 - DES SPECTRES MIKE ET DES LARGEURS DE PICS IDENTIQUES

Tous les dérivés du cyclopentane étudiés (25, 29, 32, etc...) présentent dans leur spectre MIKE un pic très intense $[M-C_2H_5]^+$.

Ce pic, également présent dans les spectres à 70 eV, peut être interprété suivant le mécanisme "classique" (4) représenté ci-dessous (schéma 4) :



S c h é m a 4

Dans les spectres MIKE des dérivés cyclohexaniques (schéma 2), le pic $[M-C_3H_7]^+$ formé suivant un tel processus est de très faible intensité .

Par contre, le pic $[M-C_2H_5]^+$ découlant de l'isomérisation en forme méthyl-2 cyclopentane (schéma 2) est généralement très intense .

Cette donnée suggère fortement l'isomérisation des cycles à 6 chaînons en cycles à 5 chaînons .

Ce réarrangement (schéma 2) est prouvé par la comparaison des spectres MIKE :

- pour une fonction R donnée, les spectres du dérivé cyclohexane et du dérivé méthyl-2 cyclopentane sont identiques . Ils se distinguent notamment de ceux des dérivés du méthyl-3 cyclopentane (tableau 1)
- pour chaque couple d'isomères les pics ont même largeur (tableau 1 bis) .

Ces données indiquent que non seulement ce réarrangement est très général, mais de plus, qu'à faible énergie de $[M]^{+\cdot}$, il est quantitatif .

Les ΔH_f des états de transition assurant l'isomérisation sont donc inférieurs ou égaux aux ΔH_f de ceux conduisant aux ruptures .

2 - UN "PASSAGE" PAR DES "FORMES OUVERTES"

Plusieurs dérivés cycliques ont été comparés à des formes ouvertes isomères . Très généralement - du moins en ce qui concerne les dérivés cyclohexaniques - les formes ouvertes ont des spectres MIKE voisins de ceux des formes cycliques, les largeurs des pics étant très comparables (Tableau 1 bis) .

C'est en particulier le cas :

- des alcools 22 et 23 et de l'aldéhyde 24
- des éthers 26 et 27 et de l'éther d'énol 28 (figure 1)
- des méthyl-1 cyclanols 45 et 46 et des énols isomères
- des phényl-1 cyclanols 13 et 15 et des alcools ou énols 16, 17, 18 et 19 .

La transposition étudiée ne procède sans doute pas suivant un mécanisme concerté mais par un mécanisme par étapes supposant l'ouverture du cycle et des transferts d'hydrogènes sur les formes ouvertes .

3 - DES ROLES DIFFERENTS DE LA FONCTION DANS LE MECANISME DE REARRANGEMENT

Les composés marqués montrent que la fonction R joue un rôle différent suivant sa nature .

Ainsi dans les amines, les dérivés 29a et 30a (ND_2) indiquent que pour 97 % les hydrogènes portés par l'azote se retrouvent dans l'ion $[M-C_2H_5]^+$. De même le composé 26a (OCD_3) prouve que dans les éthers, les hydrogènes du méthoxy n'interviennent pas (tableau 2) . Il en va de même dans les éthylène-acétals .

Dans les cyclanols, les méthyl-1 ou phényl-1 cyclanols, les dérivés O-deutériés montrent que l'hydrogène hydroxylique participe souvant aux mécanismes d'isomérisation et d'échange (voir chapitres 3 et 4) .

Si dans les phényl-1 cyclanols, le groupement aromatique n'intervient pas directement dans les échanges d'après les dérivés pentadeutériés sur ce noyau) il n'en va pas de même des méthyl-1 cyclanols pour lesquels les hydrogènes du CH_3 sont impliqués .

Ces considérations amènent à étudier d'abord le cas le plus simple, celui des amines, éthers et cétals, pour préciser ensuite celui des cyclanols substitués en position 1 .

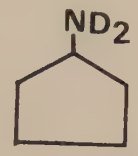
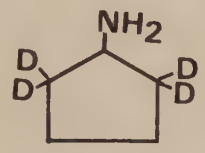
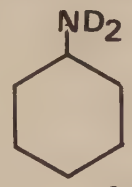
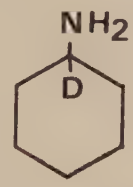
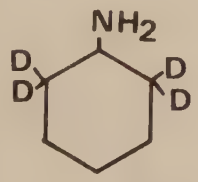
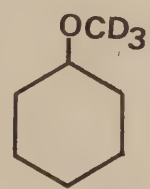
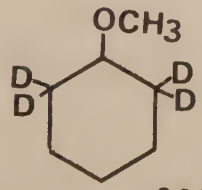
Tableau 1 - Intensité relative des pics des spectres "MIKE"

m/z	43	56	57	58	69	70	71	72	80	82	83	85	86
20	6	6,5	-	-	18	11	-	-	100	-	28	-	-
21	4	5	-	-	12	9	-	-	100	-	21	-	-
22	-	-	<0,5	1,5	-	-	31	15	-	100	-	10	-
23	-	-	<0,5	2	-	-	29	17	-	100	-	9	-
24	-	-	1	6	-	-	64	23	-	100	-	20	-
25	-	-	8,3	12,5	-	-	100	62,5	-	-	-	29,16	-
26	-	-	-	-	-	-	7	4	-	100	-	62	5
27	-	-	-	-	-	-	4	2	-	100	-	67,5	-
28	-	-	-	-	-	-	12	<0,5	-	100	-	68,6	-
29	-	100	1,5	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-
30	-	4	1	14	-	100	-	-	-	2	-	-	-
31	-	7	2	12	-	100	-	-	-	2	-	-	-

Tableau 1 bis - Energie cinétique $T_{0,5}$ (meV) de séparation des fragments

m/z	43	56	57	58	69	70	71	72	80	82	83	85	86
20	12,5	10,8	-	-	11,8	14,9	-	-	12,3	-	29,5	-	-
21	12	10,6	-	-	10,6	13,9	-	-	12,3	-	30	-	-
22	-	-	-	8,5	-	-	13,2	8,6	-	21,5	-	17,3	-
23	-	-	-	9	-	-	13,2	8,2	-	22,3	-	17,3	-
24	-	-	-	9,2	-	-	13,4	8,9	-	23	-	17,5	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,9	-	18,5	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,5	-	18,5	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	-	18,3	-
30	-	-	-	-	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 2 - Déplacement du pic $[M-C_2H_5]^+$ dans les spectres MIKE d'amines et d'éthers marqués

	$M-C_2H_1D_4$	$M-C_2H_2D_3$	$M-C_2H_3D_2$	$M-C_2H_4D$	$M-C_2H_5$
 *29* a	-	-	-	2	98
 *29* b	<1	99	<1	-	-
 *30* a	-	-	-	3	97
 *30* b	-	-	-	1	99
 *30* c	1	10	33	53	3
 *26* a	-	-	-	-	100
 *26* b	-	8	27	61	4

C H A P I T R E I I

ISOMERISATION DES AMINES, ETHERS ET ETHYLENE-ACETALS CYCLIQUES

Dans ces dérivés la fonction n'intervient pas directement dans la fragmentation . Les composés marqués montrent une très grande similitude de comportement de ces trois familles de composés . C'est ce qui sera montré dans un premier paragraphe .

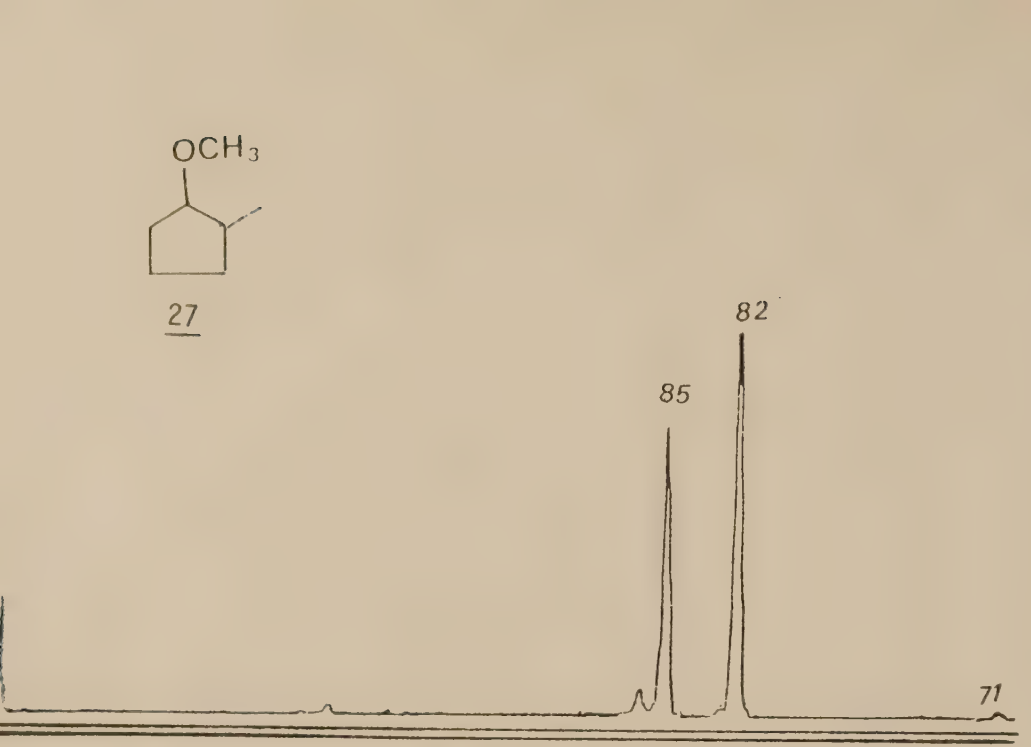
Ce très grand parallélisme a permis de détailler le comportement des éthylène-acétals pour le généraliser ensuite aux amines et éthers : c'est le sens du deuxième paragraphe .

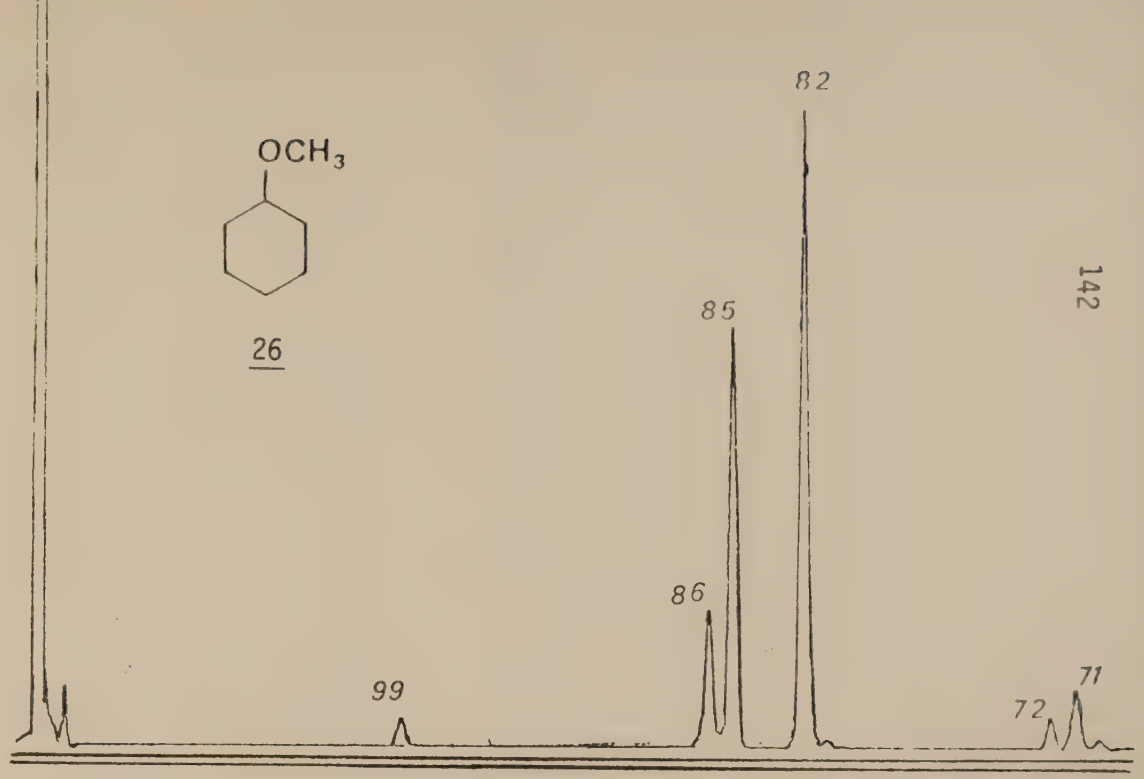
Dans le troisième paragraphe, l'étude énergétique a été effectuée dans le cas des éthers et amines, composés pour lesquels il existe davantage de données thermodynamiques .

1 - PARALLELISME DU COMPORTEMENT DES AMINES, DES ETHERS ET DES ETHYLENE-ACETALS

Les spectres MIKE des dérivés marqués des amines, éthers et éthylène-acétals dérivés du cyclopentane, du cyclohexane et du méthyl-2 cyclopentane sont rapportés sur les tableaux 2 et 3 . On peut observer que :

- les hydrogènes du NH_2 ou du OCH_3 n'interviennent pratiquement pas,
- l'hydrogène en position 1 n'est pas impliqué dans les échanges dans le cas





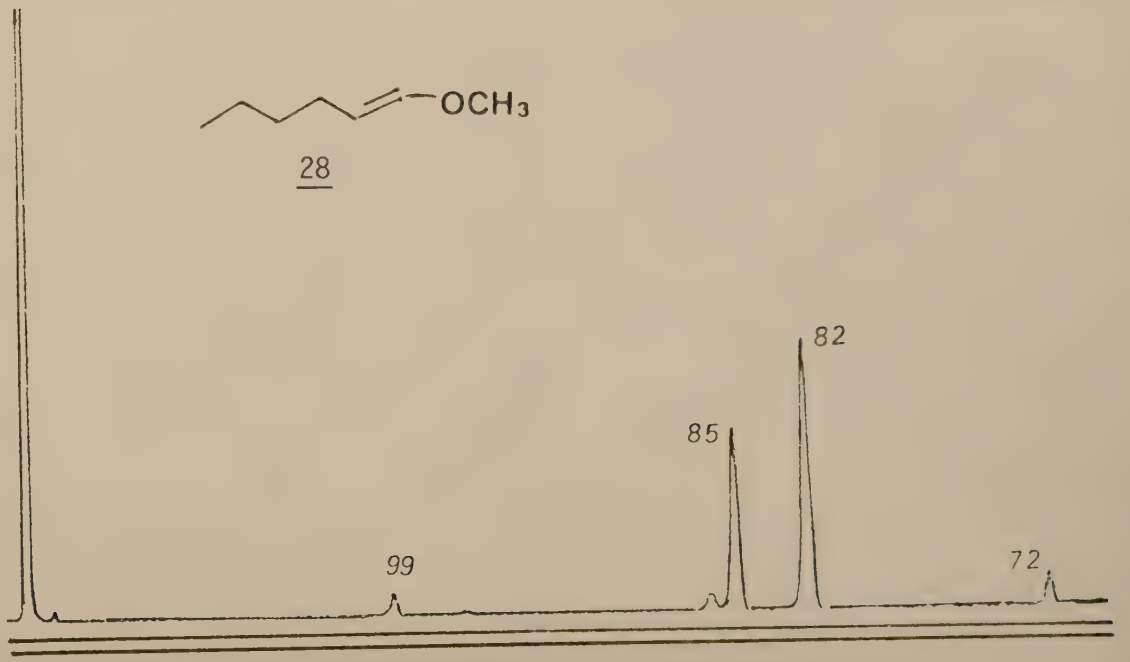


Figure 1

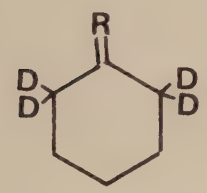
Spectres MIKE des composés isomères 26, 27, 28

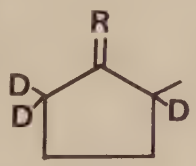
des amines comme dans celui des éthers,

- la répartition des pics $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C_2H_4D]^+$, $[M-C_2H_3D_2]^+$, etc... pour les amines, éthers et éthylène-acétals marqués sur les mêmes positions du cycle est pratiquement identique .

Ces données prouvent sans ambiguïté le grand parallélisme dans le comportement des trois fonctions étudiées et justifie le fait de ne détailler l'étude expérimentale que sur l'une d'elle seulement . La fonction éthylène-acétal a été choisie compte tenu du plus grand nombre de composés deutériés disponibles .

Tableau 3 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des composés marqués



	$[M-C_2HD_4]^+$	$[M-C_2H_2D_3]^+$	$[M-C_2H_3D_2]^+$	$[M-C_2H_4D]^+$	$[M-C_2H_5]^+$
R = éthylène-acétal	1	12	35	50	2
= amine	1	10	33	53	3
= éther 	-	8	27	61	4
R = éthylène-acétal	-	28	54	17	1
= amine	-	26	59	16	-

2 - ETUDE EXPERIMENTALE : LE CAS DES ETHYLENE-ACETALS (*)

a/ Le spectre à 70 eV de l'éthylène-acétal de la cyclopentanone 32 présente un pic très intense m/z 99 $[M-C_2H_5]^+$. Ce pic est le seul présent dans le spectre MIKE .

Les spectres MIKE des composés deutériés 32a et 32b sont rapportés sur le tableau 4 .

(*) *Nous remercions H.E. AUDIER et J.C. TABET pour la communication de résultats expérimentaux non encore publiés .*

Tableau 4 - Spectres MIKE des composés deutériés de l'éthylène-acétal de la cyclopentanone

		m/z 99	100	101
32		100	-	-
32a	$2,2,5,5d_4$	-	100	-
32b	$2,3\text{-}d_2$	50	25	25

Ces résultats montrent que le mécanisme de fragmentation n'est pas un processus non concerté du type représenté par la séquence (a) du schéma 5 .

En effet le spectre de 32b indique :

i/ que le transfert d'hydrogène 1-4, s'il a lieu, n'est pas réversible .

ii/ qu'il n'existe aucun effet isotopique H/D associé à la fragmentation globale .

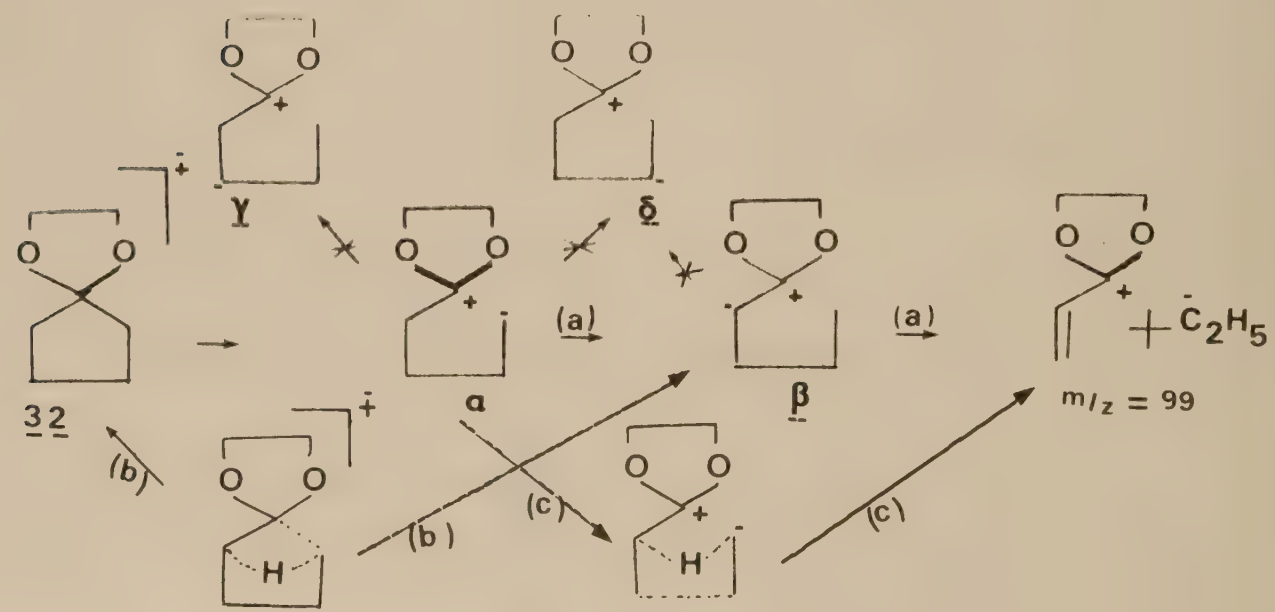
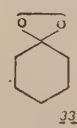
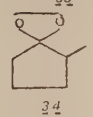
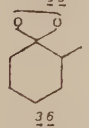
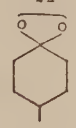
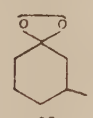
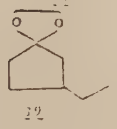
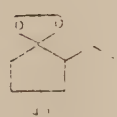


Schéma 5

Cette sélectivité du transfert et cette absence d'effet isotopique ne sont compatibles qu'avec un processus concerté de transfert d'hydrogène, soit accompagnant l'ouverture du cycle (séquence (b) : 32 → β → m/z 99), soit conduisant à la rupture (séquence (c) : 32 → α → m/z 99) . L'absence d'échange des hydrogènes en positions 3 et 4 (32a) témoigne de l'inexistence de transferts 1-2 ou 1-3 d'hydrogènes sur les formes intermédiaires α ou β .

Tableau 5 - Spectres MIKE des éthylène-acétals de cyclanones

		m/z 99	113	127
32		100	-	-
33		3	97	-
34		3	97	-
35		35	65	-
36		0,5	83,5	16
37		9	-	91
38		0,6	99	0,3
39		12	-	88
40		0,5	81,5	19

On peut donc conclure que les ΔH_f des états de transition correspondant à des transferts 1-4 d'hydrogène sur un $CH_2^{\cdot}$ ($\alpha \not\rightleftarrows \beta$), à des transferts 1-3 ($\alpha \not\rightleftarrows \gamma$ ou $\beta \not\rightleftarrows \delta$) et à des transferts 1-2 ($\alpha \not\rightleftarrows \delta$ ou $\beta \not\rightleftarrows \gamma$) sont supérieurs à celui qui conduit à la rupture 32 → m/z 99 (schéma 5) .

b/ Les spectres MIKE de l'éthylène-acétal de la cyclohexanone 33 et de la méthyl-2 cyclopentanone 34 sont identiques et se distinguent nettement de celui de la méthyl-3 cyclopentanone 35 (tableau 5) .

Les spectres de 33 et 34 présentent un pic très intense m/z 113, $[M-C_2H_5]^+$, et un pic de faible intensité m/z 99, $[M-C_3H_7]^+$. Les largeurs de ces pics sont identiques dans les deux composés (tableau 6) .

On peut donc conclure que la fragmentation de 33 et 34 s'effectue au travers d'intermédiaires communs . Cette proposition est confortée par deux données expérimentales :

i/ les spectres d'activation par collisions de 33 et 34 sont très proches (tableau 7)

ii/ il en est de même des spectres MIKE de l'ion m/z 113 provenant de ces dérivés (tableau 8) .

Ces spectres diffèrent de celui de ce même ion engendré à partir du composé 35 mais sont proches de celui de l'ion m/z 113 produit à partir du dérivé A (tableau 8) .

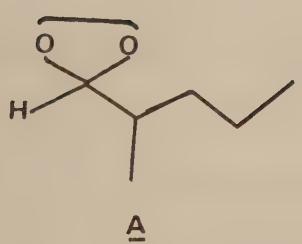
Tableau 6 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en meV) pour les composés 33, 34 et 35

	m/z 99	113
33	16,2	16,8
34	16,3	16,9
35	12,2	17,6

Tableau 7 - Spectres CA des ions moléculaires de 33 et 34

m/z	33	34
39	2,2	1,9
41	5,0	4,7
53	1,0	1,1
55	7,2	6,3
69	7,0	7,0
99	(44)	(35)
113	(100)	(100)

Tableau 8 - Spectres MIKE des ions m/z 113 suivant leur origine



A

m/z	33	34	35	A
39	2,5	3	0,5	2,5
41	8	6	1	7
69	100	100	100	100
98	3	4	4	4
112	2	3	4	2

Les spectres MIKE des dérivés deutériés de 33 et 34 sont rapportés dans le tableau 9 .

Tableau 9 - Déplacement des pics m/z 99 et m/z 113 dans les composés marqués de 32 et 33 (entre parenthèses les répartitions statistiques calculées : voir texte) .

		99	100	101	102	113	114	115	116	117
33a	$2,2,6,6\text{-}d_4$	9	44	38	9	1	12	35	50	2
		(7)	(43)	(43)	(7)	(7)	(43)	(43)	(7)	
33b	$2,2,6\text{-}d_3$	18	55	26	1	9	30	53	8	-
		(18)	(53)	(27)	(2)	(18)	(53)	(27)	(2)	
33c	$3,3\text{-}d_2$	34	48	18	-	56	38	6	-	-
		(36)	(53)	(11)		(36)	(53)	(11)		
33d	$4,4\text{-}d_2$	100	-	-	-	-	-	100	-	-
34a	$2\text{-}CD_3$	20	51	25	4	4	24	43	27	-
		(18)	(53)	(27)	(2)	(18)	(53)	(27)	(2)	
34b	$2,5,5\text{-}d_2$	16	49	31	4	28	54	17	1	-
		(18)	(53)	(27)	(2)	(18)	(53)	(27)	(2)	
34c	$2\text{-}CD_3,2,5,5\text{-}d_3$	-	16	49	35	-	3	24	71	2
			(11)	(53)	(36)		(11)	(53)	(36)	

Ce tableau indique :

- que les hydrogènes en position 4 ne s'échangent pas avant la fragmentation de 33 quel que soit l'ion formé,
- que la formation de l'ion m/z 99 est précédée d'un échange statistique de 8 hydrogènes du cycle . Ces hydrogènes correspondent aux positions 2,3,5 et 6 dans 33 et aux positions 2, 4 et 5 ainsi que les hydrogènes du méthyle dans 34,

- que la formation de l'ion m/z 113 dont l'énergie de formation est moindre, s'accompagne également d'échanges d'hydrogènes . Toutefois ces échanges ne conduisent pas à une répartition statistique de 8 hydrogènes .

Les fragmentations étudiées correspondent donc à un processus non concerté et à un mécanisme complexe où sont en compétition (schéma 6) :

- des processus de migration 1-4 d'hydrogènes sur un (-$\dot{C}$H-) ou 1-5 sur un $CH_2^{\cdot}$ à l'exclusion là encore de migrations 1-2 ou 1-3 (dérivé 33d)
- des mécanismes de fragmentation concertés ou pas à partir de certains ions intermédiaires .

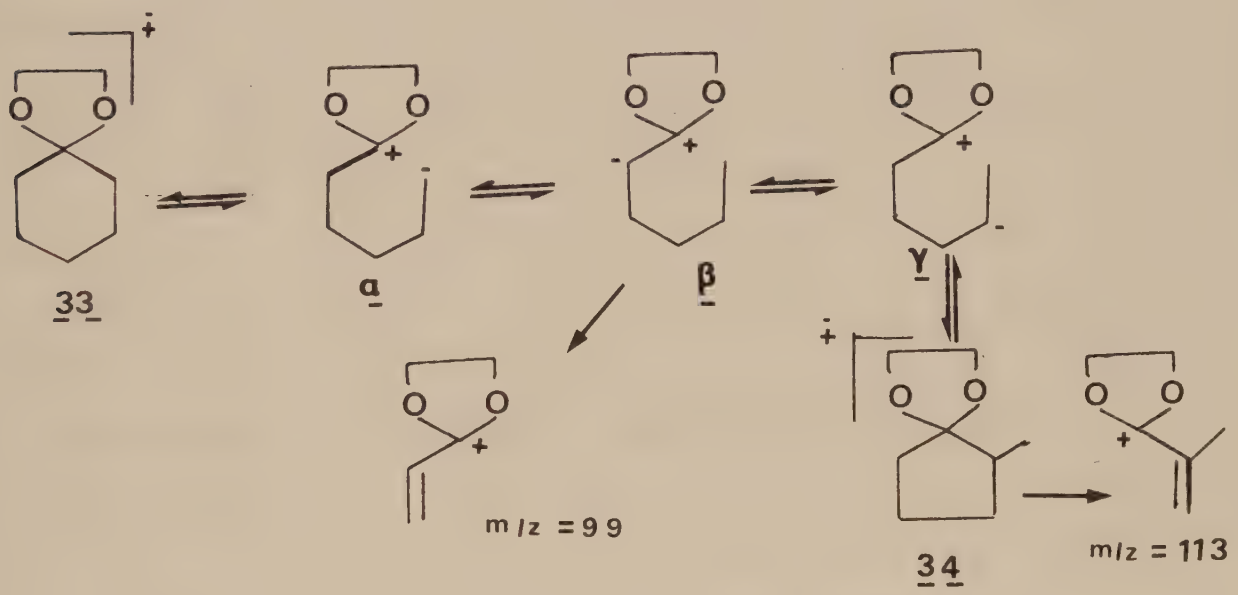


Schéma 6

La formation de l'ion m/z 99 à partir du composé 33 est donc totalement différente de celle du dérivé 32 . Cette différence semble liée au fait que dans le dérivé 33 le ΔH_f de l'état de transition correspondant à un transfert 1-4 d'hydrogènes sur un (-$\dot{C}$H-) ($\beta \rightleftarrows \gamma$) (schéma 6) est inférieur au ΔH_f correspondant à l'état final de l'ion m/z 99 . Il en est de même du transfert 1-5 d'hydrogène

sur un $\dot{C}H_2$ ($\alpha \rightleftarrows \beta$) .

Par contre le caractère non statistique des échanges observés lors de la formation de l'ion m/z 113 indique que les ΔH_f des états de transition liés aux échanges sont voisins du ΔH_f de celui conduisant à la rupture .

c/ Les spectres des éthylène-acétals dérivés de cyclohexanone et de cyclopentanone substituées confirment les résultats obtenus . Ainsi la grande similitude des spectres MIKE de 36 et 40 d'une part, de 41 et 42 de l'autre, témoigne du caractère général de la transposition proposée (tableaux 5 et 10) .

Tableau 10 - Spectres MIKE d'éthylène-acétals de cyclanones hydroxylées

m/z	85	87	89	96	99	100	113	115	128	129	130	140
42	39	-	0,5	0,5	38	-	100	48	10	55	10	-
41	38	-	0,5	0,5	50	-	100	51	9	86	4	-
43	-	9	2	27	100	12	-	2	-	52	3	6

Les dérivés substitués permettent aussi de confirmer que l'énergie requise pour un transfert 1-4 d'hydrogène sur un $CH_2^{\bullet}$ est supérieure à celles nécessaires pour des transferts 1-4 sur un $CH^{\bullet}$ ou 1-5 sur un $CH_2^{\bullet}$.

Ainsi (schéma 7) la formation de l'ion m/z 99 dans le dérivé 35 s'effectue pratiquement sans échange prélable d'hydrogènes alors que ces échanges sont statistiques pour les cétals 38 et 39 .

La même constatation peut être faite (tableau 11) dans les dérivés 37a où le CD_3 ne participe pas aux échanges et dans les dérivés 44a où les deutériums du CD_2OH sont statistiquement échangés .

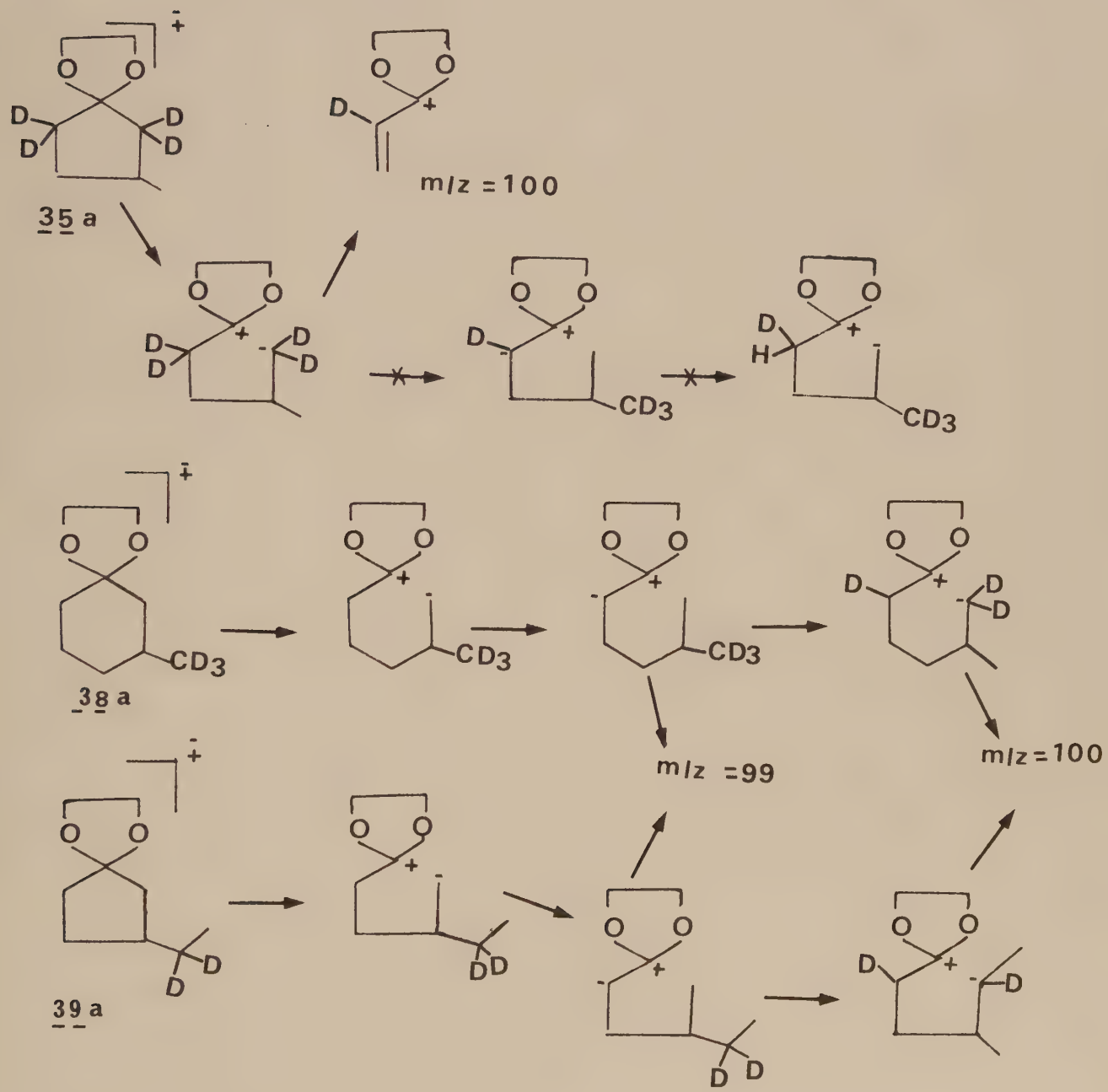


Schéma 7

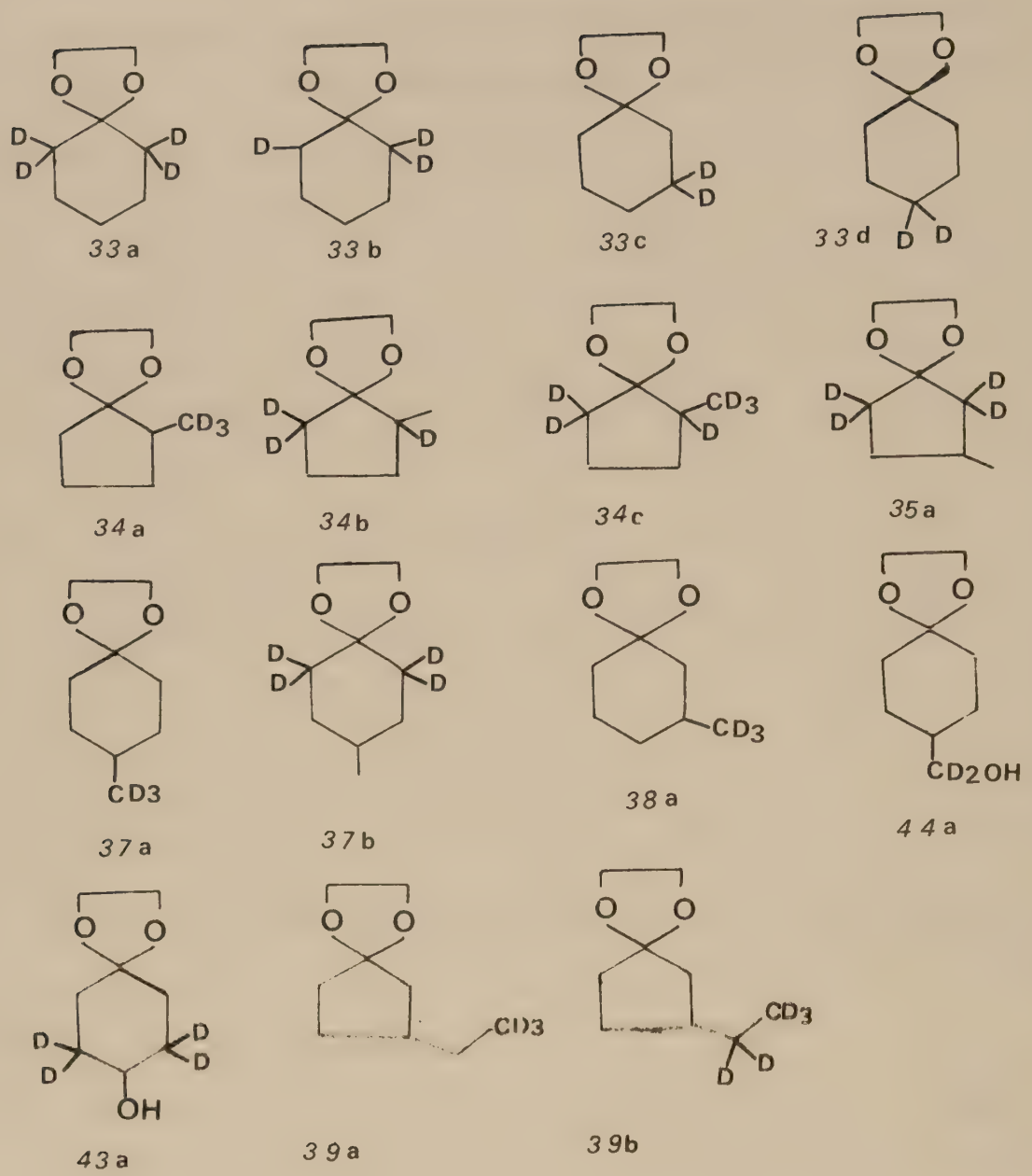


Schéma 7 Bis

Tableau 11 - Déplacement du pic m/z 99 dans les spectres MIKE de composés marqués (entre parenthèses : répartition statistique calculée) .

m/z	99	100	101	102	stat.
35a	2	95	3	-	
37a	100	-	-	-	
44a	61	39	-	-	
	(58)	(38)	(3)		H_5D_2
38a	47	53	-	-	
	(29)	(52)	(17)		H_7D_3
	(41)	(50)	(8)		H_7D_2
39a	30	55	15	-	
	(29)	(52)	(17)	(1)	H_7D_3
39b	4	32	46	18	
	(8)	(42)	(42)	(8)	H_5D_5

Les dérivés substitués montrent également que les transferts d'hydrogènes constituent l'etape lente de l'isomérisation de formes cyclohexaniques en formes cyclopentaniques .

Ainsi lors de la fragmentation des cétals substitués en position 4 (37 et 43), les énergies requises pour les transferts d'hydrogènes conduisant aux formes transposées sont en première approximation identiques à celle du cétal 33 . Par contre, l'énergie nécessaire à la formation de l'ion m/z 99 tend à s'abaisser quand on passe de 33 (formation d'un radical $C_3H_7^{\cdot}$ primaire) à 37 (formation d'un radical secondaire) et à 43 (formation d'un radical stabilisé par l'hydroxyle) (schéma 8) .

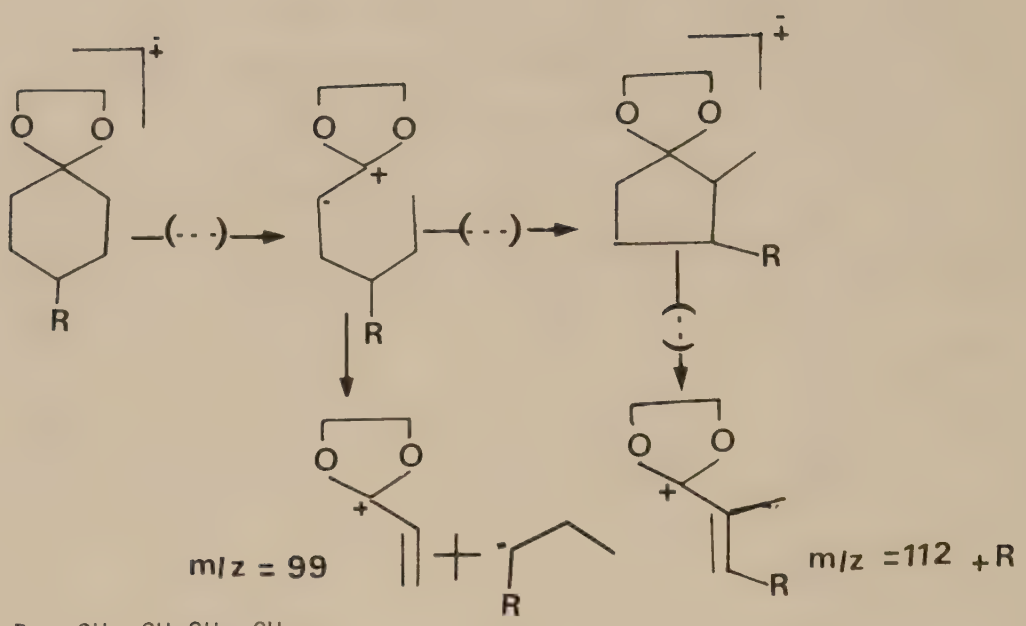


Schéma 8

Par rapport au cétal 33, la stabilisation du ΔH_f de l'état final de l'ion m/z 99 est de l'ordre de 3 kcal.mole^{-1} pour le dérivé 37 et de 10 kcal. mole^{-1} environ ( ) pour le composé 43 (schéma 8) .

Le tableau 12 montre qu'à 12 eV, comme dans le spectre MIKE, l'intensité du pic m/z 99 tend à s'accroître quand on passe de 33 à 37 et de 37 à 43 .

Tableau 12 - Rapport des intensités des pics m/z 99/m/z 112 + R^+ (cf. schéma 8) .

	MIKE	12 eV
33	0,03	7
37	0,10	30
43	1,9	> 100

Les vitesses d'échange des hydrogènes avant formation de l'ion m/z 99 corroborent les résultats précédents .

Le tableau 13 montre que l'échange est statistique pour le cétal 33a . Cet échange commence à s'éloigner des valeurs statistiques pour 37b . Dans le cétal 43a les échanges sont par contre relativement faibles : le ΔH_f de l'état final de l'ion est alors considérablement abaissé par rapport à ceux des états de transition conduisant aux échanges .

Tableau 13 - Déplacement du pic m/z 99 dans les spectres MIKE de dérivés tétradeutériés de 33, 37, 43 .

	m/z 99	100	101	102
statistique H_4D_4	7	43	43	7
33a	8	44	41	7
37b	10	51	36	3
43a	4	12	71	13

3 - PROFIL REACTIONNEL

L'étude des profils réactionnels permet d'expliquer les différences de comportement entre les composés cyclopentaniques et les composés cyclohexaniques . Les profils réactionnels des éthylène-cétals de la cyclopentanone et de la cyclohexanone n'ont pas pu être établis faute de données thermodynamiques . Par contre, ceux des méthyl-cyclohexyl ou cyclopentyl éthers sont accessibles .

Les ΔH_f des ions moléculaires 26 et 27 ont été déterminés à partir des ΔH_f de la molécule neutre, calculés par la méthode de BENSON (6) et de l'énergie d'ionisation déterminé expérimentalement, soit 9,50 eV. Ce (E.I) est très voisin de celui de l'éther (7) .

La méthode a été utilisée pour l'éther d'énol 28 . Le (E.I) mesuré, soit 8,6 eV est compris, comme on doit s'y attendre, entre celui du méthyléther de l'alcool allylique, soit 8,93 eV (7) et du dihydropyranne (7), soit 8,34 eV .

- Les ΔH_f des ions intermédiaires a, c et d découlent d'un calcul par substitution isodesmique à partir du ΔH_f de l'ion $[CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OCH_3]$ soit 132 kcal.mole^{-1} (8) et de la valeur d'une liaison C-H (5) .

- Les ΔH_f des ions formés $CH_2{=}CH\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OCH_3$, $[M\text{-}C_3H_7]^+$ et $CH_2{=}C(CH_3)\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OCH_3$, $[M\text{-}C_2H_5]^+$ ne figurent pas dans la littérature .

Par contre, HARRISSON & col. (9) ont montré que les ΔH_f des ions $[CH_2{=}CH\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OH]$, $[CH_2{=}C(CH_3)\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OH]$ étaient de 23 kcal.mole^{-1} environ supérieurs à ceux de $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OH$ et $CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}H\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OH$.

Si l'on admet qu'en première approximation ces données demeurent valables pour la série des ions méthoxylés, on peut calculer une valeur des ΔH_f des ions formés à partir du ΔH_f de l'ion $[CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OCH_3]$ soit 127 kcal.mole^{-1} (8) . Cette approximation conduit à $\Delta H_f\ [M\text{-}C_3H_7]^+$ = 151 kcal.mole^{-1} et $\Delta H_f\ [M\text{-}C_2H_5]^+$ = 142 kcal.mole^{-1} .

- Les ΔH_f des radicaux $C_2H_5^{\cdot}$ (26 kcal.mole^{-1}) et $C_3H_7^{\cdot}$ (21 kcal.mole^{-1}) figurent dans les tables .

Les valeurs des énergies nécessaires aux transferts 1-n d'hydrogènes sur un carbone radicalaire ont été publiées dans la littérature (10) (11) (12) .

Ainsi l'isomérisation d'un radical primaire en radical secondaire par transfert 1-4 nécessite environ 20 kcal.mole^{-1} (10) . La validité d'une telle approximation suppose que dans un ion radical de type a, la charge demeure localisée sur le carbone porteur de la fonction .

Un calcul par la méthode MINDO/3 sur l'éthylène-acétal de la cyclopentanone conduit à la valeur de 15 kcal.

L'énergie requise pour un transfert 1-5 d'un hydrogène secondaire sur un $CH_2^{\cdot}$ est, suivant les auteurs, de 8 (11) ou 11 kcal.mole^{-1} (12) donc, en tout état de cause, nettement moindre que celle d'un transfert 1-4 .

Les données publiées à ce propos montrent également que la nature de l'hydrogène transféré influe également sur l'énergie de transfert et que, par exemple, le transfert 1-5 d'un hydrogène tertiaire sur un $\dot{C}H_2$ ne nécessite que 8 kcal.mole^{-1}, soit 4 de moins que le transfert d'un hydrogène secondaire (11) .

En l'absence de données expérimentales sur la valeur du transfert 1-4 d'un hydrogène secondaire sur un -$\dot{C}$H -, l'ensemble des données précédentes conduit à considérer qu'en première approximation l'énergie requise est comprise entre 11 et 16 kcal.mole^{-1} .

Enfin, les transferts 1-2 et 1-3 d'hydrogènes sur un carbone radicalaire ont de très fortes énergies d'activation, en tout état de cause, supérieures à 20 kcal.mole^{-1} (13) .

Le profil réactionnel de la fragmentation du méthoxycyclopentane est représenté figure 1 . L'ouverture de l'ion moléculaire conduit facilement à l'ion intermédiaire a . Le ΔH_f de l'état de transition de la réaction a → b est compris entre 187 et 183 kcal.mole^{-1}, c'est-à-dire au-dessus de celui de l'état final, c'est pourquoi :

- il n'y a pas de réversibilité du transfert d'hydrogènes
- la réaction est alors concertée .

Le profil réactionnel de la fragmentation du méthoxycyclohexane est représenté figure 2 .

L'ouverture 26 → c est faiblement exothermique . Les états de transition liés aux réactions avec transfert d'hydrogènes (c → 28, et 28 → d) ont des ΔH_f inférieurs au ΔH_f correspondant à l'état final de l'ion $[M-C_3H_7]^+$ et très proches de celui découlant de la formation de l'ion a : $[M-C_2H_5]^+$.

Par contre, les ΔH_f des états de transition correspondant à des transferts 1-3 ou 1-2 sont tous très élevés (> 175 kcal.mole^{-1}), c'est pourquoi :

- l'isomérisation 26 → 27 est observée
- la formation des deux pics observés s'accompagne d'échanges d'hydrogènes . Ces échanges sont plus rapides que la rupture et correspondent à une répartition statistique pour la formation de l'ion $[M-C_3H_7]^+$ d'énergie plus élevée . Ils sont en compétition avec la rupture pour l'ion $[M-C_2H_5]^+$.
- le transfert ou l'échange des hydrogènes en position 4 n'est pas observé .

Le profil réactionnel des amines (figure 3) a été établi sur le même principe à partir des (E.I) des amines (7) et de la valeur du ΔH_f de l'ion $[CH_3\overset{+}{C}H-NH_2]$, soit 156 kcal.mole^{-1} (14) . Ce profil ressemble beaucoup à celui des éthers et explique la similitude de comportement obtenu expérimentalement pour les composés deutériés notamment .

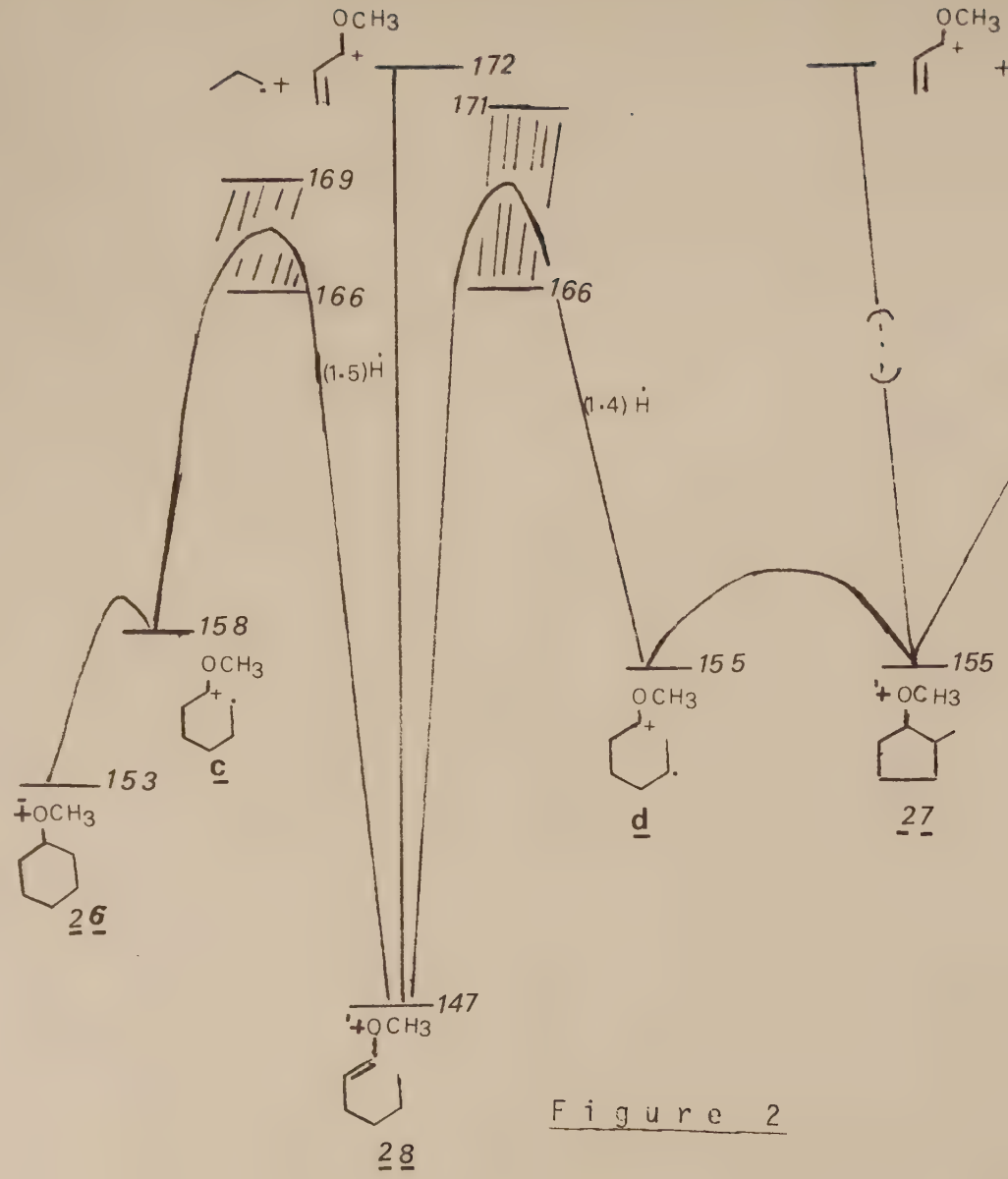


Figure 2

Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères 26, 28 et 27

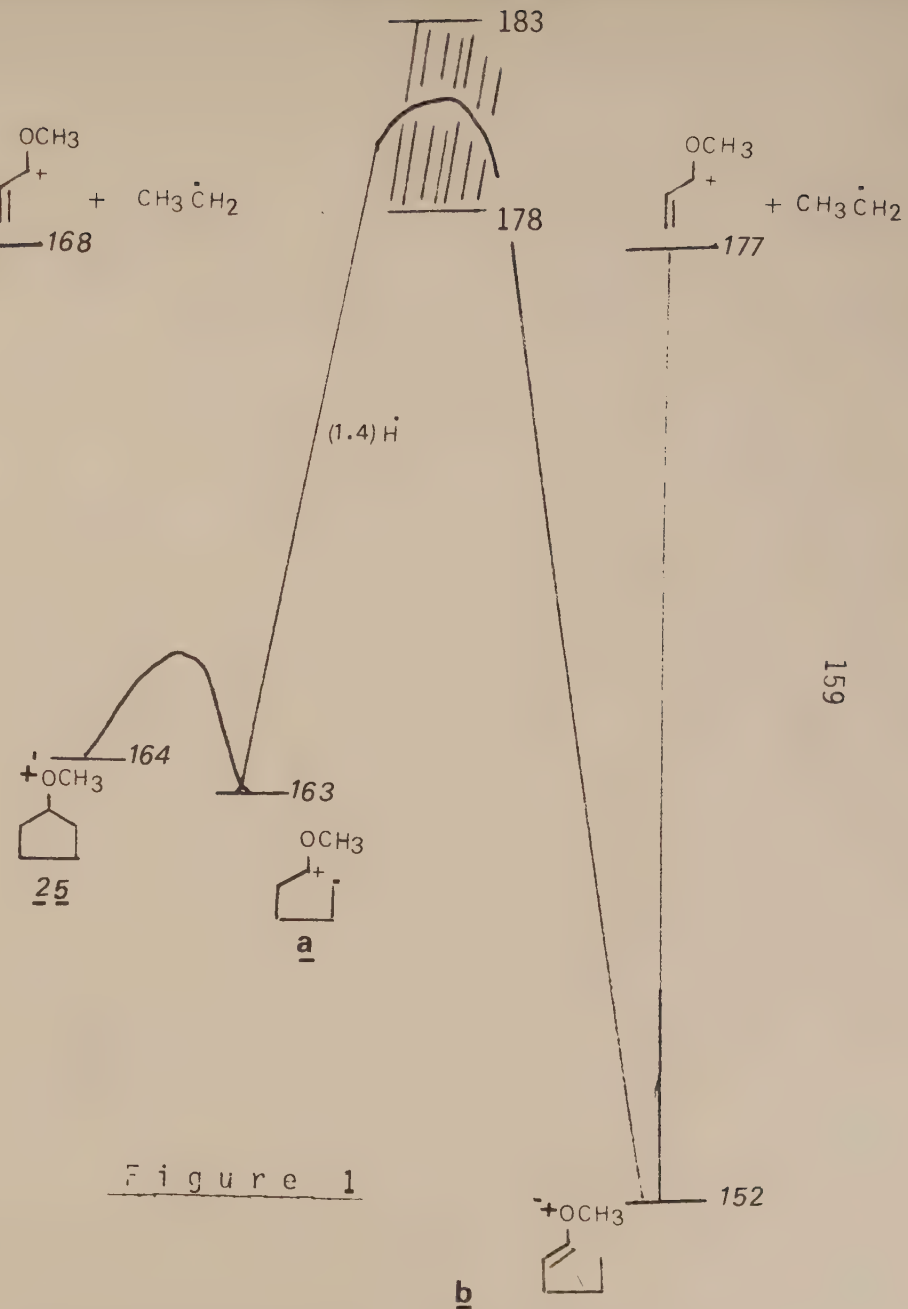


Figure 1

Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) de l'ion 25

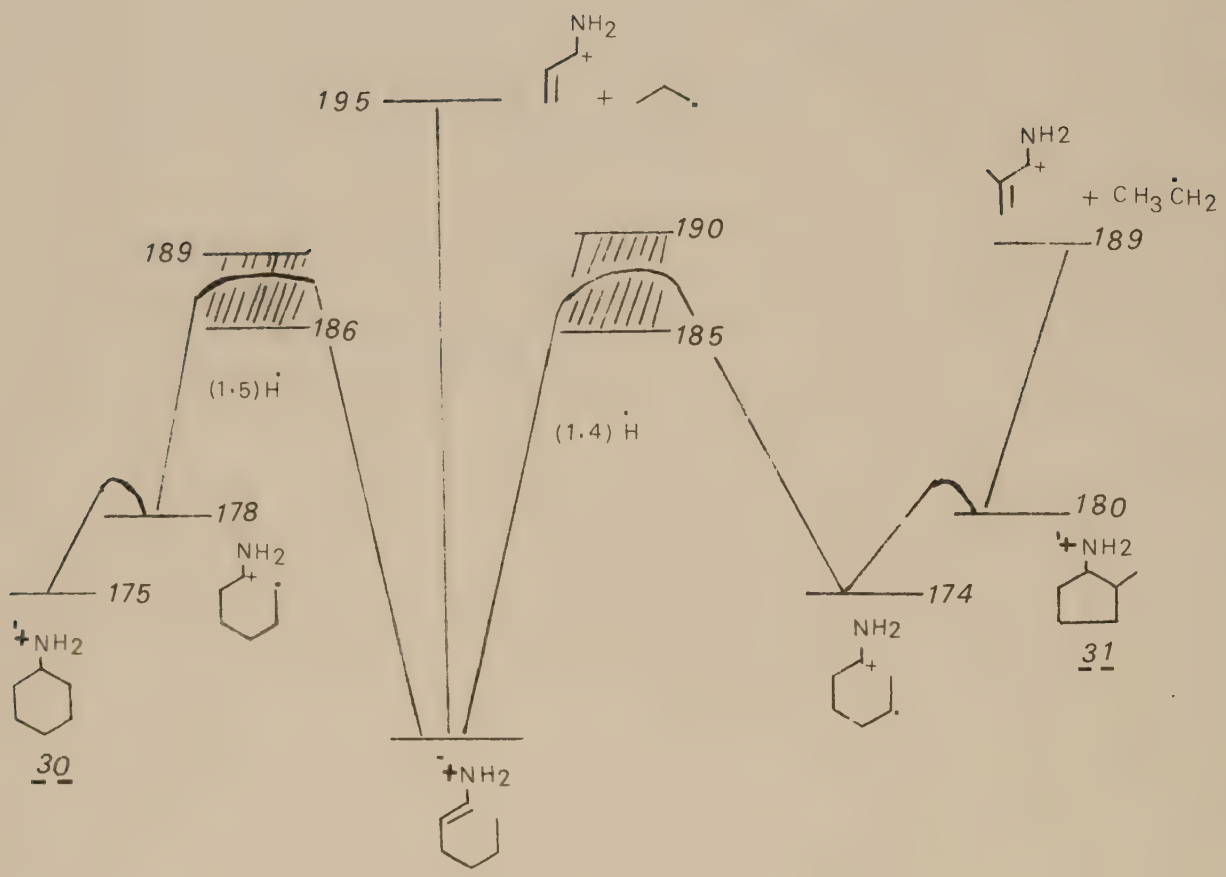


Figure 3 - Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères 30 et 31

C H A P I T R E I I I

ISOMERISATION DES METHYL-1 CYCLANOLS DES ENOLS ET CETONES ISOMERES

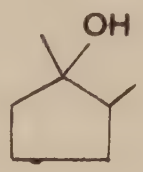
Les spectres de masse à 70 eV des méthylcétones linéaires présentent un pic intense lié à la rupture de McLAFFERTY (4) .

Dans les spectres MIKE qui caractérisent la fragmentation des ions de faible énergie interne, ce pic est également présent dans le cas de la pentanone-2 . Par contre, il est de très faible intensité dans les spectres de l'hexanone-2, de l'heptanone-2 et de l'octanone-2 .

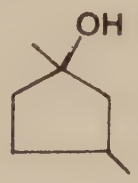
Ainsi, le spectre MIKE de l'heptanone-2 48 est totalement différent de celui à 70 eV : les pics intenses se situant à m/z 72 $[M-C_3H_6]^{+\cdot}$, m/z 85 $[M-C_2H_5]^+$ et m/z 99 $[M-CH_3]^{+\cdot}$.

Afin de préciser le mécanisme de formation de ces ions, le spectre de 48 a été comparé à ceux de la cétone isomère 49, des cyclanols 45 à 47 et des alcools ou énols 50 à 53 (schéma 9) .

45

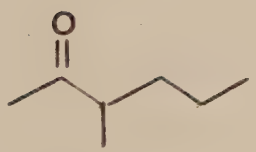


46



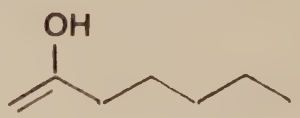
47

48



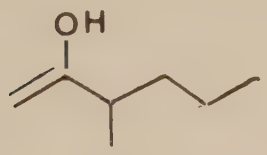
49

50



51

52



53

Schéma 9

1 - COMPARAISON DES SPECTRES MIKE DES CETONES, ALCOOLS et ENOLS ISOMERES

Les spectres MIKE des composés 45 à 53 sont rapportés tableau 14 . Ce tableau montre que :

- le spectre de 48 diffère du spectre de la cétone 49 par l'intensité du pic m/z 86 notamment
- il est proche des spectres des cyclanols 45 et 46 et des énols ou alcools 50 à 53 .

La largeur du pic m/z 85 est la même pour les dérivés 45, 46, 48, 49, 50, 51, 52 et 53, par contre le pic m/z 72 est très fin dans le cas de la cétone 49, plus large tant pour la cétone 48 que pour les composés 45 à 53 (tableau 15) . On peut constater que la largeur des pics provenant des ions énols est légèrement plus forte, ce qui est normal dans la mesure où l'excès d'énergie, pour un ion découlant d'une fragmentation seconde, est plus grand .

On peut déduire de ces données que :

- toutes les fragmentations significatives de 45 à 48 et de 50 à 53 s'effectuent au travers d'intermédiaires communs
- l'isomérisation de ces composés en cétone 49 suppose une barrière dont le ΔH_f est situé au-dessus de celui correspondant à l'état final de l'ion m/z 72 .

Le mode de réarrangement du méthyl-1 cyclohexanol 45 et du diméthyl-1,2 cyclopentanol 46 est un phénomène qui a déjà été étudié pour d'autres séries . Il y a ouverture du cycle suivie de transferts d'hydrogènes sur les radicaux form la fragmentation des ions ainsi formés conduit notamment à l'ion m/z 85 $[M-C_2H_5]^+$

Les spectres MIKE suggèrent qu'à l'inverse, la cétone 48 se cyclise pour donner 45 ou 46 (schéma 9), c'est ce que montrent les composés deutériés

Tableau 14 - Spectres MIKE (intensités : somme = 100)

m/z	99	96	86	85	72	71	59	58
45	22	2,5	3	36	30,5	< 0,5	5,0	1
46	17,5	2,5	3	41,5	28	< 0,5	6,5	1
48	25	3	3	27	35,5	< 0,5	6	0,5
49	4,5	2,5	33	12,5	46	< 0,5	1	0,5
50	7,5	2,5	3	61,5	18	1,5	4	2
51	18	3	3	42	25	< 0,5	5	1
52	15	7	12	27	28	7	5	2
53	14	6	9	37	27,5	< 0,5	5	1

Tableau 15 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en meV)

m/z	72	85
45	11,7	13,4
46	12,0	13,7
48	11,7	13
49	3,5	13
51	13,5	15
52	13,5	16
53	13,2	16

2 - ECHANGES D'HYDROGENES

Les spectres des composés marqués (tableau 16) montrent que les fragmentations sont précédées d'échanges d'hydrogènes, ce qui rend leur interprétation difficile .

Plusieurs modes d'échanges d'hydrogènes déjà connus sont à prendre en

Tableau 16 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des composés marqués 45, 46 et 48

m/z	85	86	87	88	89	90	91	72	73	74	75	76	77
45	93	7	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
45a 0-d_1	17	75	7	-	-	-	-	42	58	-	-	-	-
45b 1,1,1-d_3	-	5	29	62	4	-	-	1	18	48	33	-	-
45c 2,2,6,6-d_4	2	9	23	49	17	-	-	-	5	24	34	18	-
45d 0,2,2,6,6-d_5	-	5	10	26	51	9	1	-	2	13	37	38	9
45e 3,3-d_2	38	34	25	3	-	-	-	9	62	29	-	-	-
45f $^{13}C_1$	-	91	9	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
46	93	7	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
46a 0-d	17	75	7	-	-	-	-	40	60	-	-	-	-
46b 2,5,5-d_3	18	32	34	14	2	-	-	4	25	53	19	-	-
46c 2,2,2-d_3	1	11	26	62	-	-	-	-	9	25	66	-	-
48	89	11	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
48a 1,1,1,3,3-d_5	-	0,5	7	36	36	18	2,5	-	3	18	41	30	5
48b 1,1,1-d_3	*	-	-	-	-	-	-	-	18	42	40	-	-
48c 3,3-d_2	23	39	32	6	-	-	-	15	48	37	-	-	-
48d 4,4-d_2	52	24	19	5	-	-	-	9	71	20	-	-	-
48e 5,5-d_2	7	20	66	7	-	-	-	53	40	7	-	-	-
48f $^{13}C_1$	-	88	12	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-

* non mesuré (présence d'une impureté)

considération :

- réversibilité du transfert (1-5 ou 1-6) d'un hydrogène porté par un ($-CH_2-$) situé en position γ ou δ d'un carbonyle sur l'oxygène de celui-ci . Ce phénomène a été montré tant pour des acides (15) que pour des phényl-1 cétones (16) .
- échange des hydrogènes sur les ions radicaux découlant de l'ouverture d'un dérivé cyclohexanique . Le mode d'échange a été étudié dans le cas des éthylène-acétals des amines et des éthers méthyliques .
- échange dans une méthyl-cétone entre les hydrogènes du méthyle en position 1 et ceux de la chaîne suivant un processus étudié par BEYNON et col. (17) .

Toutefois, si certains de ces mécanismes sont très rapides, d'autres, au contraire, sont lents .

En effet les différences fondamentales entre les spectres des composés bideutériés de 48 en position 3, 4 ou 5 (48c, 48d et 48e) témoignent de l'absence de toute répartition statistique des hydrogènes avant rupture .

Par ailleurs, le taux d'échange dépend de la fragmentation considérée, ce qui montre que les processus d'isomérisation et d'échange sont en compétition avec les réactions de rupture . Ainsi le taux de rétention de l'hydrogène hydroxylique (45a, 46a) ou des hydrogènes d'un CH_3 en position 1 (48b, 45b) est élevé lors de la formation de l'ion m/z 85 et faible lors de celle de l'ion m/z 72.

3 - MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE RUPTURE (schéma 11)

La fragmentation de 48 débute par le transfert sur l'oxygène d'un hydrogène porté par un (CH_2) en position γ ou δ . Ce type de transfert est aisé, l'énergie requise est faible, de l'ordre pour un transfert de l'H_γ de 5 kcal.mole^{-1} (18) (16) . Par contre, le transfert d'un H_β est très difficile et demande plus de 20 kcal.mole^{-1} (19) (20) . L'ion a qui résulte du transfert de l'H_γ conduit, par rupture simple, à l'ion $[M-C_4H_8]^+$ (m/z 58) .

Le pic correspondant est de faible intensité dans le spectre MIKE du fait du ΔH_f relativement élevé de l'état final (vide infra) .

L'ion b par transferts 1-4 et 1-5 d'hydrogènes conduit successivement aux ions 52, c et 45 . Par cyclisation, il donne l'ion moléculaire 46 .

Par simple rupture 52 est susceptible de conduire à l'ion $[M-C_3H_7]^+$ (m/z 71) qui, pour la même raison que $[M-C_4H_8]^{+\cdot}$ se forme difficilement .

Ces processus d'isomérisation 45 $\rightleftarrows$ 52 $\rightleftarrows$ 46 sont très similaires aux mécanismes déjà décrits pour les cétals amines ou éthers dérivés de la cyclohexane ou de la méthyl-2 cyclopentane . Il en est de même de la rupture 46 $\rightarrow [M-C_2H_5]^{+\cdot}$ à laquelle correspond l'un des pics intenses du spectre .

La formation de cet ion à partir de 45 et 46 s'effectue avec un taux élevé de rétention de l'hydrogène hydroxylique et des hydrogènes de CH_3 en position 1 et échange des hydrogènes en position α et α' comme on doit s'y attendre .

Ce pic est déplacé principalement à m/z 87 dans le composé 48e deutérié en position 5 . Etant donné le rapport d'intensité m/z 85/m/z 86 dans le spectre de 48, on peut très approximativement estimer à 70 % ce taux de déplacement .

Par contre, dans le spectre du dérivé 48d bideutérié en position 4, le pic demeure pour environ 60 % à m/z 85 .

Ces résultats sont bien en accord avec le mécanisme proposé . Certes la sélectivité de transferts observés pour 48d et 48e n'est que partielle : elle témoigne de l'existence de réactions d'échange lentes que montrent les spectres de 48a, 45a, 45b et 46a .

Le fort échange observé pour le dérivé 48c deutérié en position 3 est lié à la réversibilité des réactions b $\rightleftarrows$ 52 $\rightleftarrows$ c (2) (3) entraînant un échange rapide des hydrogènes en position 3, 6 et 7 . Un calcul statistique effectué sur cette hypothèse conduirait (système H_5D_2) à une répartition m/z 85 : 5 %, m/z 86 : 47 %, m/z 87 : 47 % . Ces chiffres ne sont pas très éloignés des données

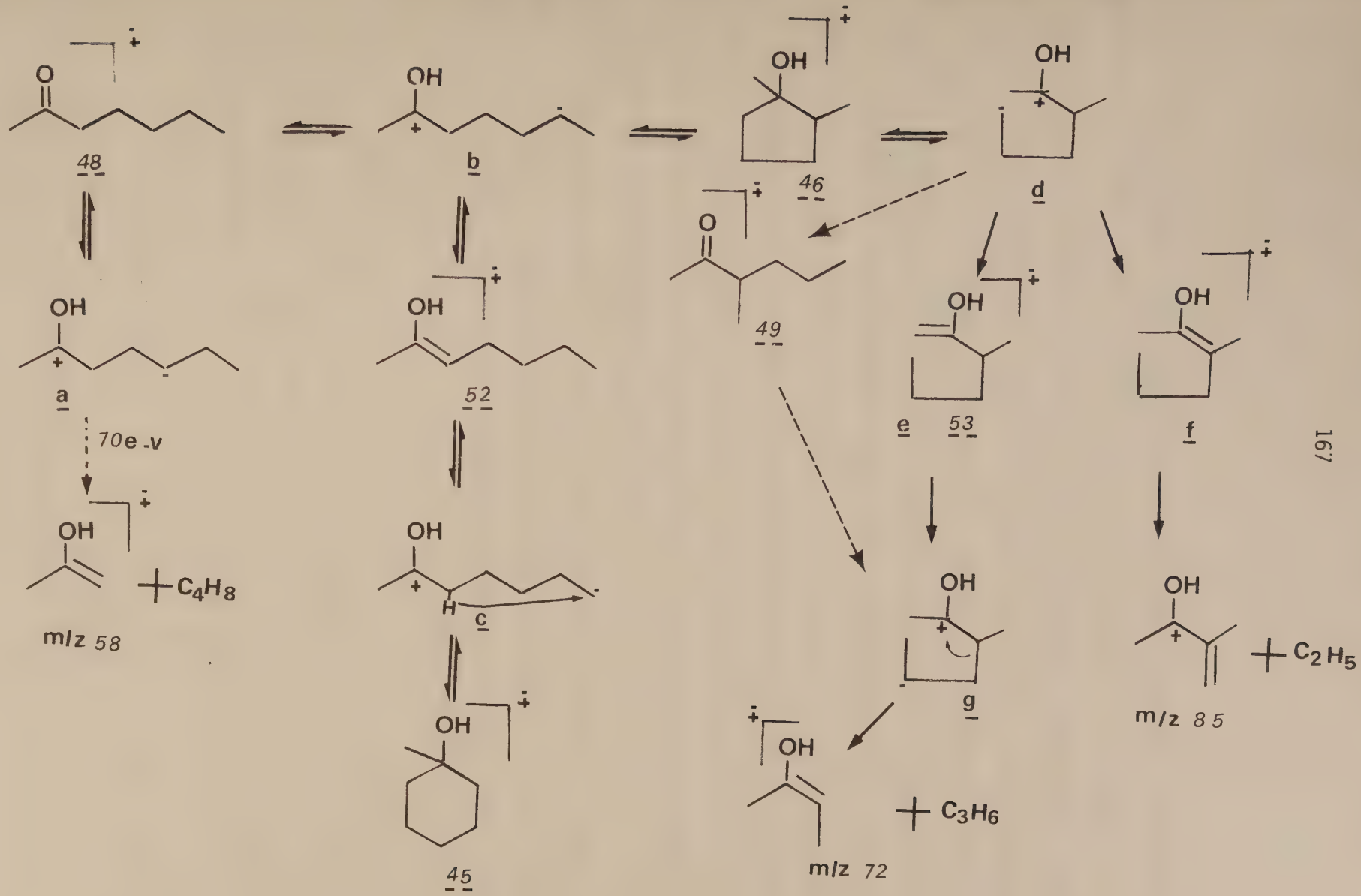


Schéma 11

Mécanisme d'isomérisation et de fragmentation du composé 48

expérimentales compte tenu de l'existence d'échanges lents et du pic m/z 86 dans le composé non marqué . Le pic m/z 72 $[M-C_3H_6]^+$ ne se forme pas principalement par le seul mécanisme 48 → 46 → d → 49 → g → m/z 72 . En effet, un tel mécanisme suppose une élimination de l'hydrogène hydroxylique . Or le taux de rétention de celui-ci est de 60 % (dérivés 45a et 46a) . Par ailleurs, il n'explique pas non plus le taux élevé d'élimination des hydrogènes du CH_3 en position 1 . C'est pourquoi le mécanisme dominant proposé correspond à la séquence 48 → d → e → g → m/z 72 . L'isomérisation de l'ion d s'effectuant suivant les modes d'échange proposés par BEYNON et col. (17) (schéma 11) .

Les composés marqués de 48 confirment que la formation de l'ion m/z 72 s'effectue après passage par une forme cyclique du type 46 (schéma 10) . En effet, si comme il a été montré précédemment, les hydrogènes en position 3 s'échangent rapidement (dérivé 48c), le pic m/z 72 est principalement déplacé à m/z 73 dans le composé bideutérié en position 4, 48d se retrouve majoritairement à m/z 72 pour le composé bideutérié en position 5 (48e) .

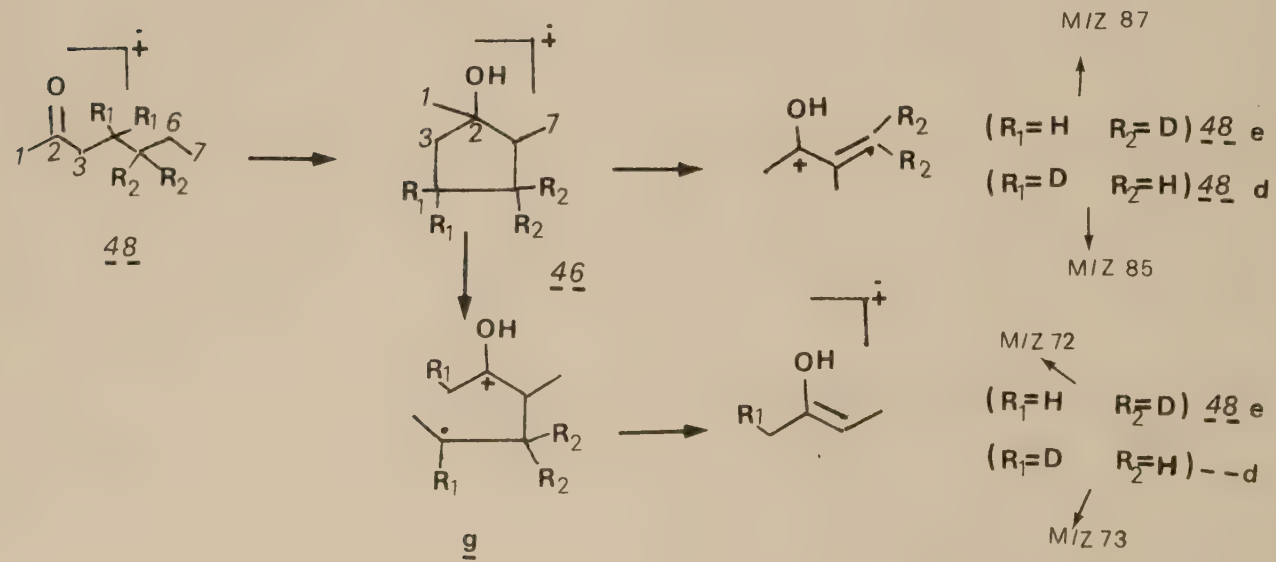


Schéma 10

4 - PROFIL REACTIONNEL

Le profil réactionnel a été élaboré sur les principes suivants :

- les ΔH_f des ions $[M]^{+\cdot}$ ont été déterminés à partir de la méthode de BENSON (6) afin de préciser le ΔH_f des entités neutres et des (E.I) mesurées ou publiées (7)
- les ΔH_f des ions radicaux ouverts du type a ont été calculés à partir du ΔH_f des molécules neutres (6), de la valeur des affinités protoniques des cétones (21) (22) et de celles des liaisons C-H (5) .
- les ΔH_f des ions énols sont publiés dans la littérature (23) et ont conduit à déterminer les ΔH_f des états finals liés à la rupture de McLAFFERTY . Ces données ont permis de préciser aussi le ΔH_f des ions énoliques par la méthode des substitutions isodesmiques .
- les ΔH_f des ions $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ découlent du travail de HARISSON (9) .
- les énergies de transfert 1-n d'un hydrogène sur un carbone radicalaire ont été choisies en fonction de critères déjà décrits (10) (11) (12) . Il en est de même des énergies nécessaires au transfert d'un hydrogène porté par un (CH_2) en β, α ou δ d'un carbonyle sur l'oxygène de celui-ci (18) (19) .

Le profil réactionnel (figure 5) montre tout d'abord que les énergies d'activation sont très faibles . Ainsi les valeurs de ε_o pour les fragmentations les plus difficiles $M^{+\cdot} \rightarrow [M-C_4H_8]^+$ et $M^{+\cdot} \rightarrow [M-C_3H_7]^+$ sont de l'ordre de 7 à 10 kcal.mole^{-1} pour les cyclanols 45 et 46 .

Les valeurs de ε_o pour les réactions $M^{+\cdot} \rightarrow [M-C_3H_6]^{+\cdot}$ (m/z 72) et $M^{+\cdot} \rightarrow [M-C_2H_5]^{+\cdot}$ (m/z 85) sont nécessairement plus basses : les pics métastables sont beaucoup plus intenses et les ΔH_f des états finals au demeurant nettement plus bas .

De ce fait, compte tenu des marges d'erreur relative effectuée sur chaque ΔH_f, il n'est pas possible d'utiliser rationnellement l'ensemble du profil réactionnel ; il permet toutefois de comprendre certaines données expéri-

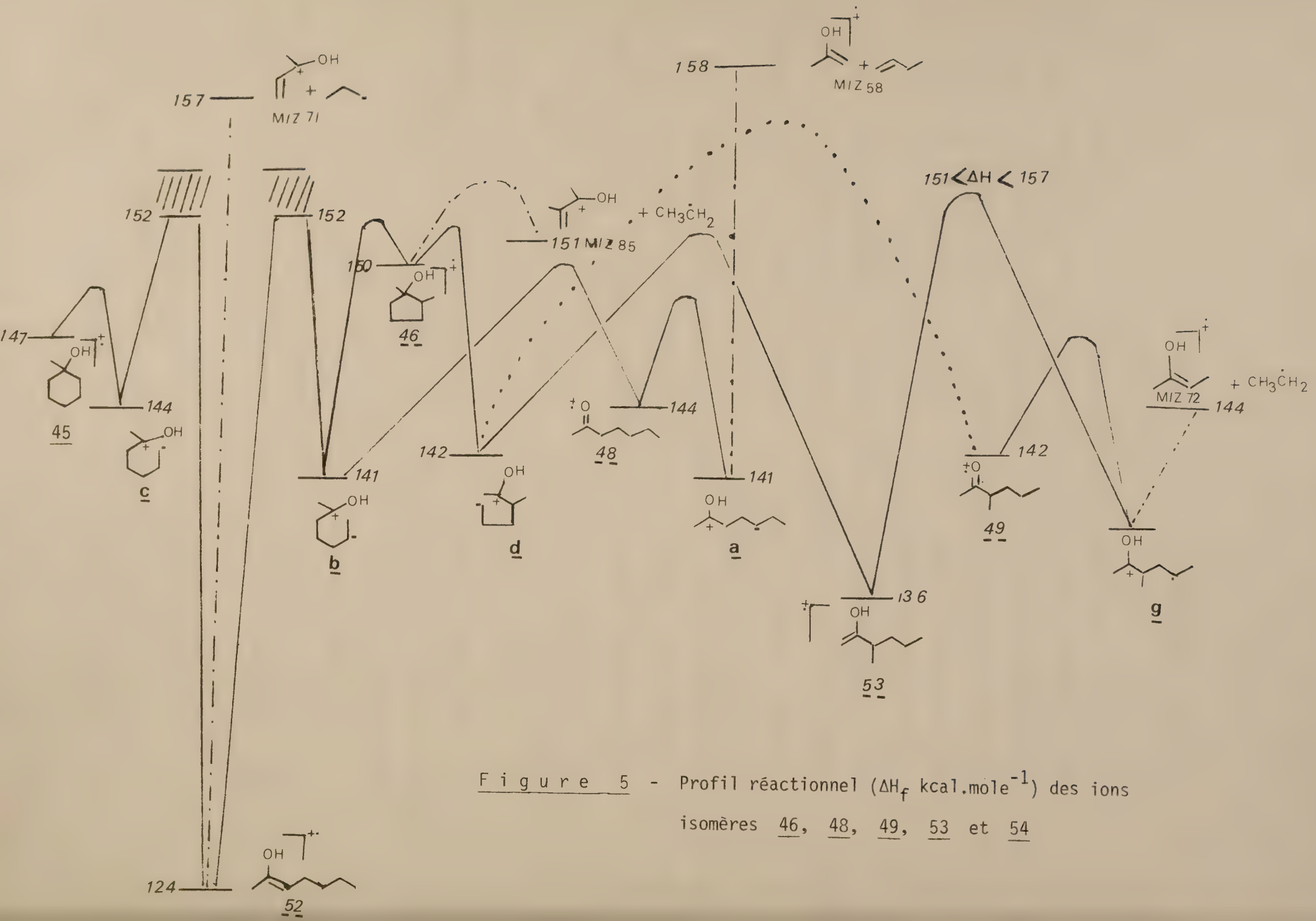


Figure 5 - Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères 46, 48, 49, 53 et 54

mentales :

a/ Les vitesses de rupture sont rapides et les ΔH_f des états de transition des réactions d'isomérisation et d'échange, proches des ΔH_f des états finals . De ce fait, si les isomérisations existent, il n'y a ni équilibration, ni échange statistique des hydrogènes .

b/ La fragmentation 49 → m/z 72 suppose un état de transition voisin de 147 kcal.mole^{-1} (18) soit 3 kcal.mole^{-1} environ au-dessus du ΔH_f de l'état final : le pic métastable est très fin .

Lors de la fragmentation de 48 (de 45 ou de 46), les ΔH_f des états de transition des réactions $M^{+\cdot}$ → m/z 72 et $M^{+\cdot}$ → m/z 85 sont très voisins compte tenu des intensités semblables des pics métastables . Le ΔH_f de l'état de transition de 48 → m/z 72est donc superieur ou égal à l'état final correspondant à l'ion m/z 85, soit 151 kcal.mole^{-1} . L'énergie retour de la rupture étant d'au moins 7 kcal.mole^{-1}, le pic métastable m/z 72 est plus large pour 48 (45 ou 46) que pour 49 .

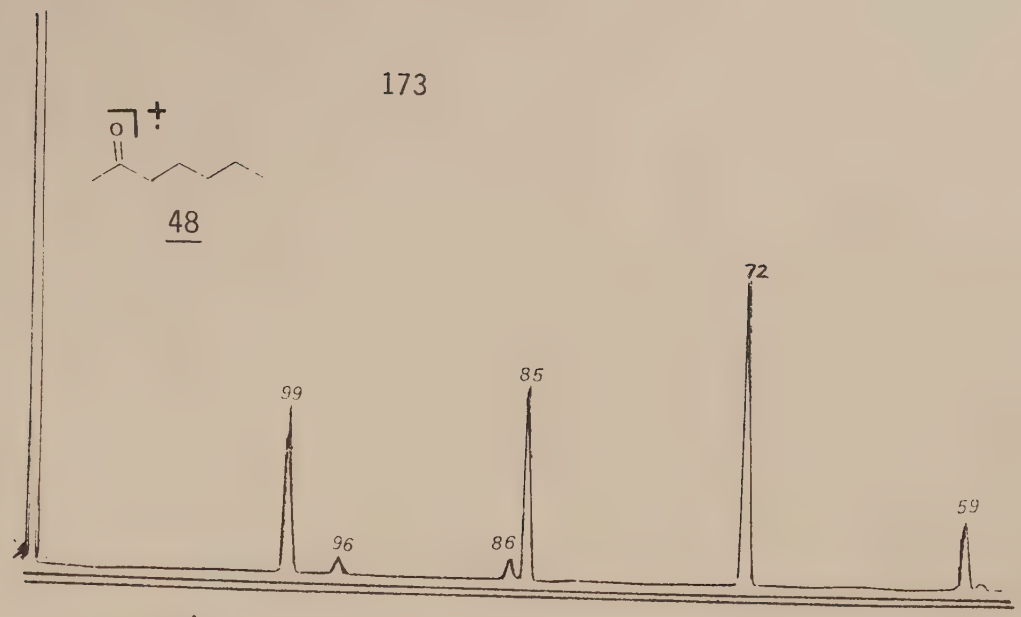
Il découle également de cette constatation que la réaction d → 49 a un état de transition nettement plus élevé que 151 kcal.mole^{-1} puisque la formation de l'ion m/z 72 à partir de 48 ne s'effectue pas par cette voie . On peut donc conclure que le transfert d'un hydrogène primaire en position δ sur un carbonyle sur celui-ci nécessite plus d'énergie - fut ce de quelques kcal. mole^{-1} - que le transfert d'un hydrogène secondaire en position δ et a fortiori d'un hydrogène en position γ .

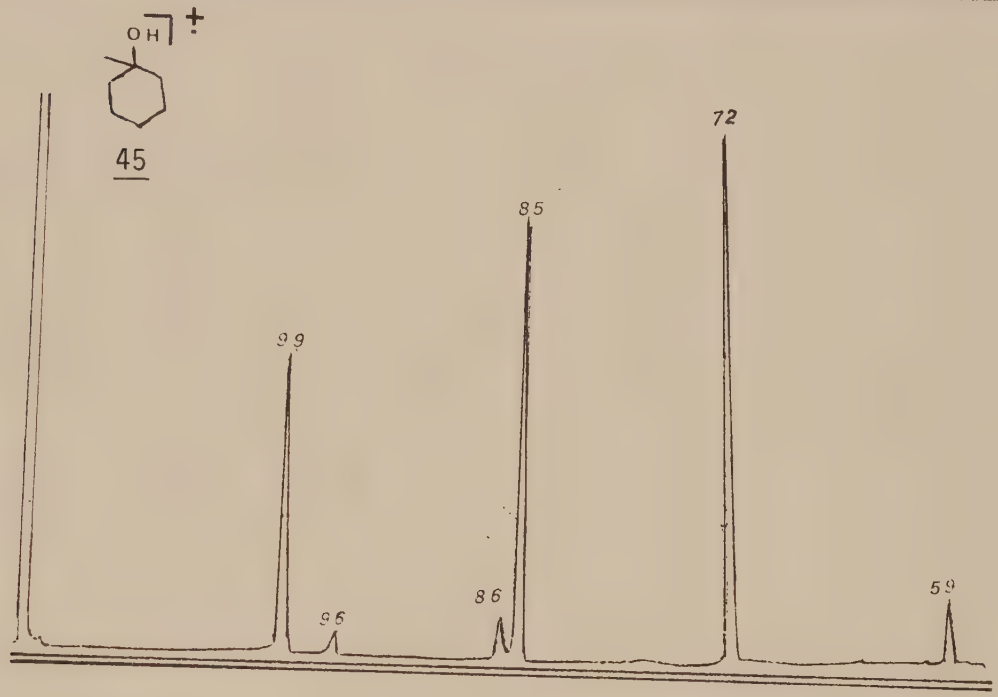
Ce phénomène est en accord avec les résultats obtenus pour le phényl-1 cyclohexanol et le phényl-1 méthyl-2 cyclopentanol (16) .

En conclusion, les spectres des méthyl-cétones s'interprètent en proposant un processus de cyclisation conduisant à des ions méthyl-1 cyclohexanols et diméthyl-1,2 cyclopentanols formés qui s'isomérisent suivant les mécanismes

déjà décrits . Il en va de même des fragmentations . Toutefois la participation des hydrogènes du méthyle en position 1 induit de nouvelles possibilités de ruptures non observées dans les cétals ou les amines .

Ces mécanismes présentent un caractère certain de généralité comme le montre l'identité des spectres de l'hexyl-1 cyclohexanol 54 et de la dihexyl-cétone 55 .





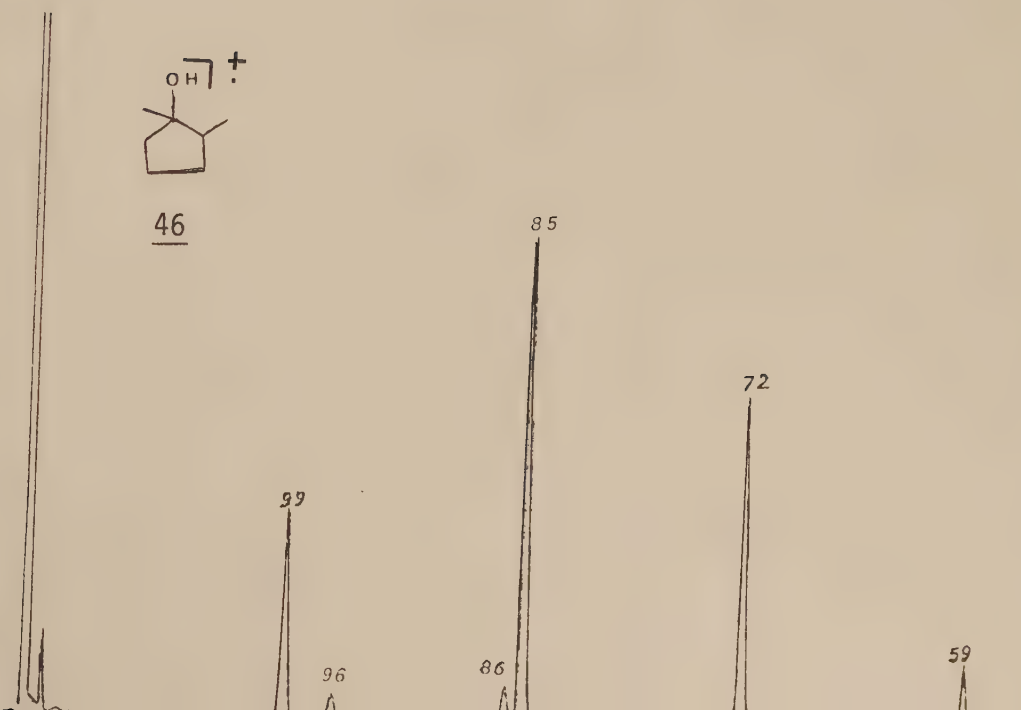
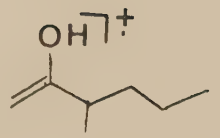
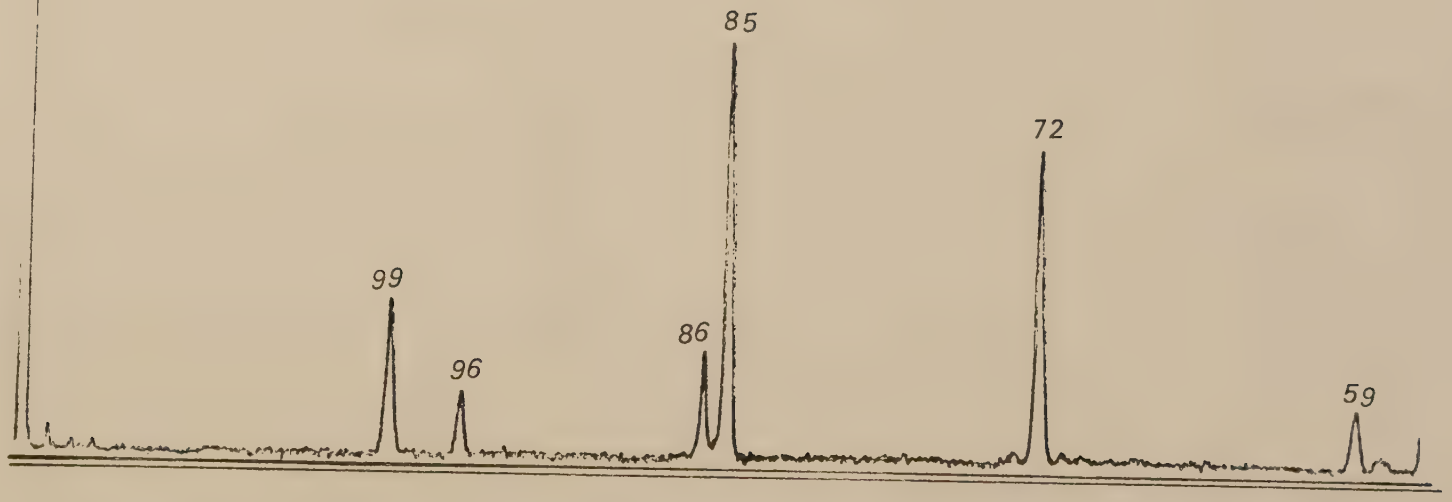


Figure 4 - Spectres MIKE des composés isomères 45, 46, 48

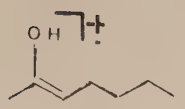


53

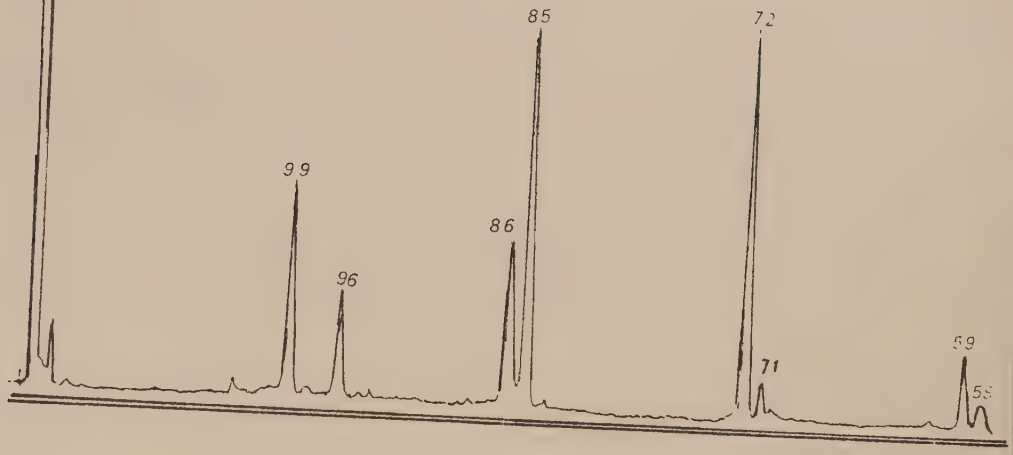


Spectre MIKE du composé 53

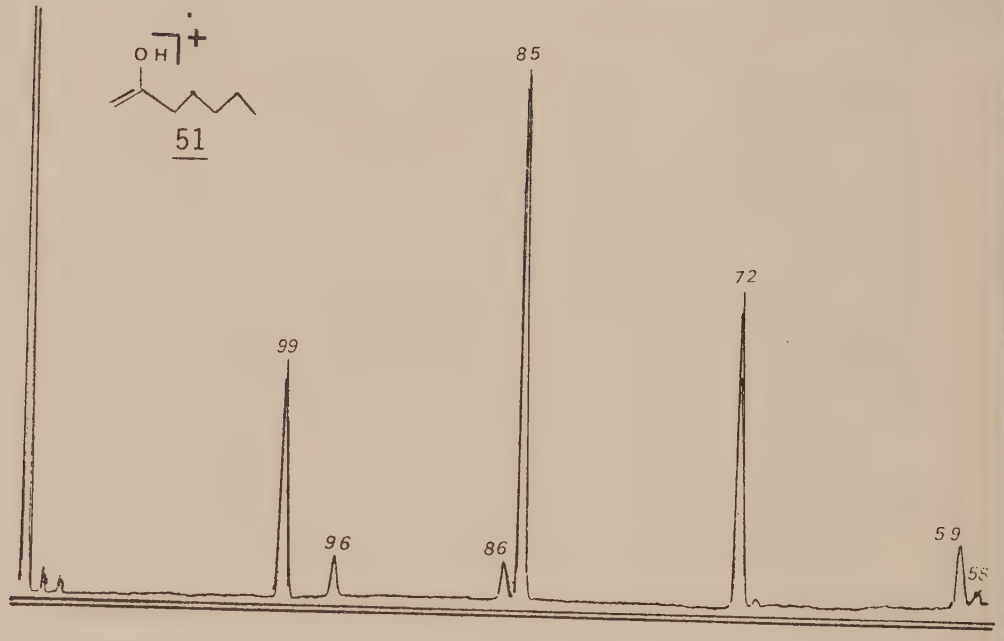
Spectres MIKE des composés isomères 50, 51, 52



52



51



50

C H A P I T R E I V

ISOMERISATION DES PHENYL-1 CYCLANOLS $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$ ET $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$, DES ENOLS ET CETONES ISOMERES

Dans ce chapitre ont été étudiés les phényl-1 cétones et différents ions isomères de formule $[C_6H_5C_5H_9O]^{+\cdot}$ et $[C_6H_5C_6H_{11}O]^{+\cdot}$. Leur comportement a été comparé à celui des ions $[C_6H_5C_4H_7O]^{+\cdot}$ traités dans la première partie et volontairement repris dans ce chapitre .

Par transfert d'hydrogène sur le carbonyle, les phényl-1 cétones A (schéma 12) conduisent à des ions radicaux intermédiaires B . Ces ions peuvent aussi être engendrés par ouverture des phényl-1 cyclanols C .

Par transfert d'hydrogène entre les différents carbones de la chaîne, les ions radicaux B peuvent a priori, soit s'isomériser entre eux, soit se réarranger en énol D (schéma 12) :

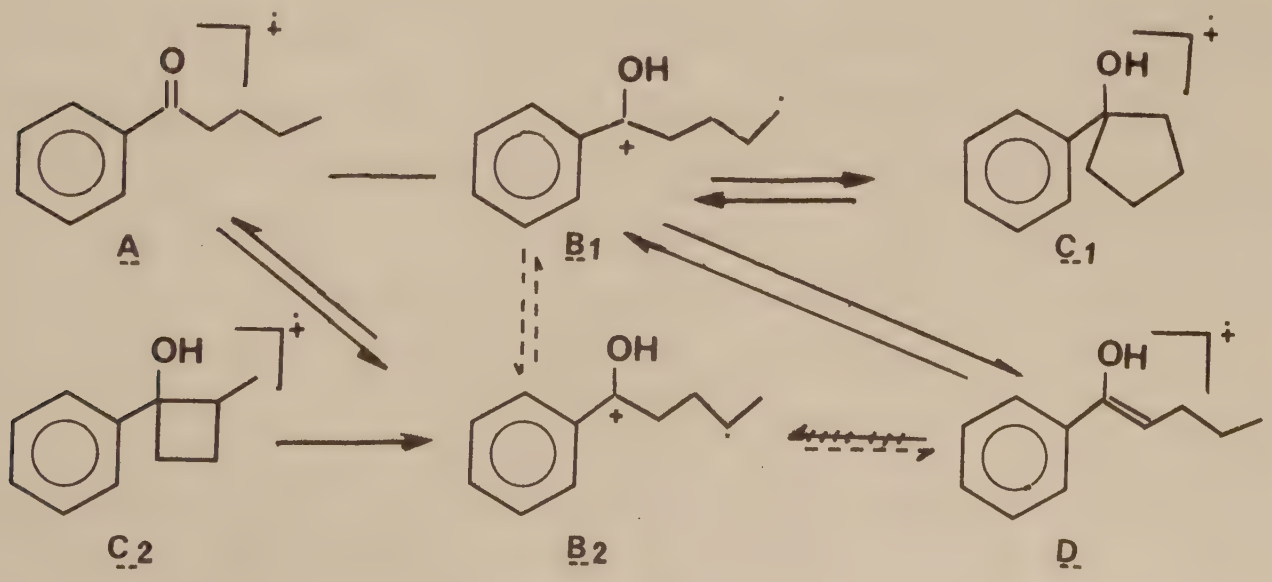


Schéma 12

Tableau 17 - Abondances relatives des ions métastables dans les spectres MIKE des composés 1 à 19

m/z	105	120	130	133	134	144	147	158	161	175
1	7	100	19	1,5	-	-	42	-	-	-
2	8	100	28	2	-	-	56	-	-	-
3	7	5	2,5	9	-	-	100	-	-	-
4	4	56	100	2	-	-	50	-	-	-
5	-	100	-	-	-	3,5	-	-	3,5	-
6	13	-	-	-	100	34	4,5	-	22	-
7	3	100	-	1	28	7	5	-	18	-
8	-	100	-	82	-	16	-	-	35	-
9	-	45	-	100	-	3,5	-	-	37,5	-
10	-	100	-	-	-	-	-	2	-	2
11	-	-	-	-	100	-	1,5	1,5	-	2
12	-	100	-	-	60	-	-	5	-	-
13	-	100	-	17	12	-	8,5	3	-	29
14	-	76	-	60,5	-	-	100	10,5	-	16
15	-	100	-	17	12	-	8,5	3	-	27
16	-	100	-	20	14,5	-	9	3,5	-	34
17	-	100	-	56,5	16,5	-	10,5	5	-	58
18	-	100	-	23,5	11	-	11,5	4,5	-	41
19	-	100	-	26	11,6	-	13	3,5	-	35,5

L'étude des spectres MIKE des dérivés 1 à 19 et de nombreux composés marqués ont permis, dans ce chapitre, de préciser :

- que le transfert d'un hydrogène sur le carbonyle (A → B) ne demande que très peu d'énergie s'il est situé en position γ . Par contre les migrations des hydrogènes en δ ou ε sont lentes .
- que les ions radicaux intermédiaires ($B_1 \rightarrow B_2$) ne s'isomérisent pas par transfert d'un hydrogène sur un carbone radicalaire .
- que le réarrangement des ions B en énols D ne se fait pas s'il nécessite un transfert 1-3 d'hydrogène, il est difficile pour une migration 1-4 d'un hydrogène sur un $\dot{C}H_2$, plus facile pour un transfert 1-4 sur un CH· ou pour un transfert 1-5 .
- que l'ouverture des cycles à 4 chaînons est irréversible contrairement à celle des homologues supérieurs .

Les spectres des MIKE des ions 1 à 19 (Tableau 17) montrent tout d'abord :

i/ que les spectres des phényl-1 cétones et des phényl-1 butanols se distinguent de ceux des autres ions par l'absence de pics liés à la perte d'un radical méthyle, éthyle ou propyle .

ii/ que les processus d'isomérisation entre les phényl-1 cyclanols et les énols correspondant dépendent de la nature et de la taille du cycle et qu'en particulier le réarrangement "cyclohexane-méthylcyclopentane" est observé .

iii/ que pratiquement les spectres de tous les ions moléculaires présentent un pic m/z 120 correspondant à la rupture de McLAFFERTY à partir de 1, 5 ou 10 - ce qui suppose leur isomérisation en phényl-1 cétone .

1 - FRAGMENTATION DES PHENYL-1 CETONES ET DES PHENYL-1 CYCLOBUTANOLS APRES ISOMERISATION EN FORMES INTERMEDIAIRES COMMUNES

Le spectre de la cétone 1 est identique à celui du phényl-1 cyclobutanol

2 (Tableau 17) . Les pics $[M-H]^+$, $[M-C_2H_4]^+$ et $[M-H_2O]^+$ découlant des principal fragmentations ont même largeur pour les deux composés (Tableau 18) : 1 et 2 se fragmentent en passant par des formes intermédiaires communes .

Le transfert sélectif de l'hydrogène en γ à partir de 1 (Tableau 19) ou l'ouverture de 2 donne l'ion radical a (schéma 13) . Le mécanisme de formation de l'ion $[M-H_2O]^+$ a été détaillé dans la partie précédente : il y a isomérisation 1 (ou 2) → a → 4 avant rupture (24) .

La rupture simple de a conduit à l'ion $[M-C_2H_4]^+$ m/z 120 (schéma 13) :

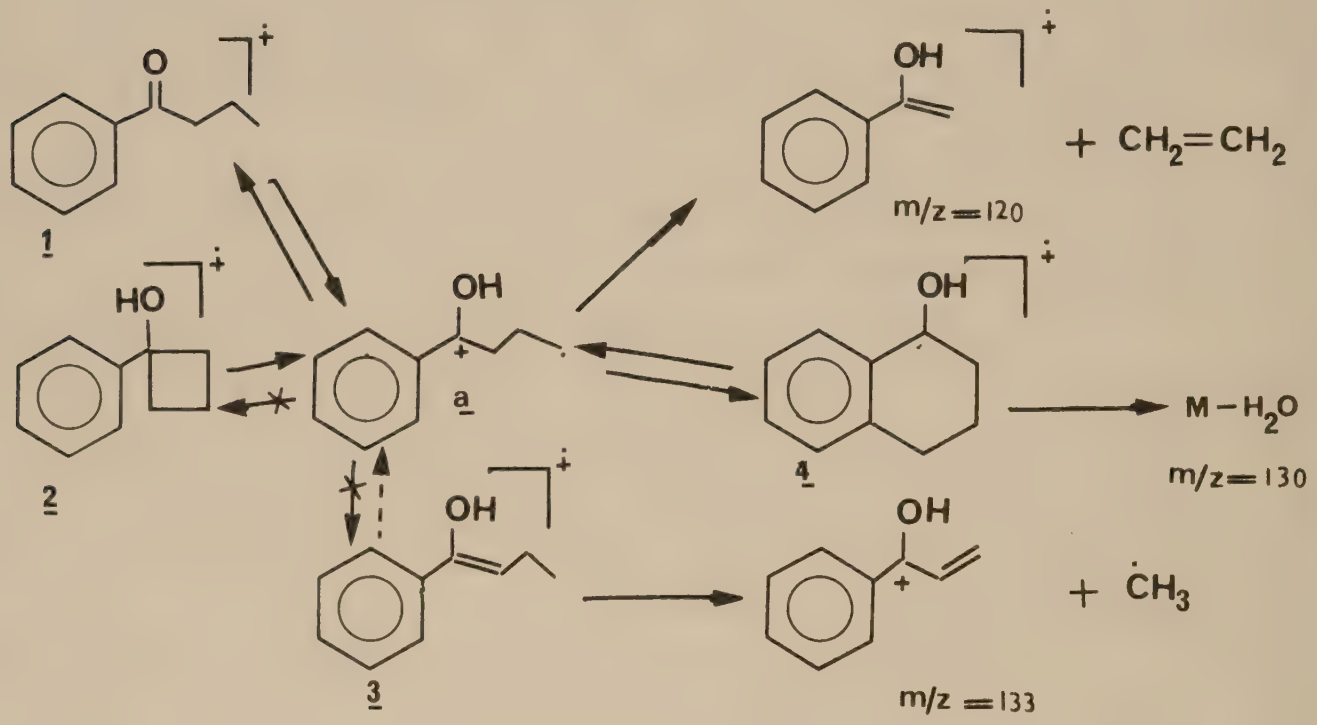


Schéma 13

La réaction 1 → a s'effectue avec une très faible énergie d'activation si on se réfère à des calculs CNDO (25) ou MINDO/3 (18) effectués sur les méthylcétones . Dans ce dernier cas, la valeur trouvée (5 $kcal.mole^{-1}$) correspond à l'énergie nécessaire au changement de conformation de l'ion initial avant transf

La réaction 2 → a est fortement exothermique (figure 1) . La mesure de

l'énergie d'apparition de l'ion $[M-C_2H_4]^+$ m/z 120 montre que la réaction globale $M^{+\cdot} \rightarrow [M-C_2H_4]^{+\cdot}$ a une énergie d'activation faible ($\varepsilon_o \leqslant 0,4$ eV) ce qui conduit à $\Delta H_f\ [120]^+ \leqslant 180$ kcal.mole^{-1} . Cette valeur est en accord avec celle proposée dans la littérature (26), soit 178 kcal.mole^{-1} .

L'existence de la forme intermédiaire a est prouvée par le spectre du dérivé O-deutérié 2a (tableau 19) : le pic m/z 120 y est déplacé pour 62 % à m/z 121 . La réaction 1 ⇄ a est donc réversible . Toutefois il n'y a pas équilibration avant rupture ; un tel processus supposerait un rapport m/z 121/m/z 120 = 0,5 . Ce phénomène est probablement lié au caractère exothermique de la réaction 2 → a . L'ion a ainsi engendré a en effet un fort excès d'énergie interne favorisant la rupture simple .

La réaction d'ouverture 2 → a n'est pas réversible . En effet, le dérivé 1a bideutérié en position 2 conduit au pic m/z 122 . Si la réaction 2 → a était réversible, le spectre de 1a devrait également présenter un pic m/z 120 (schéma 14) :

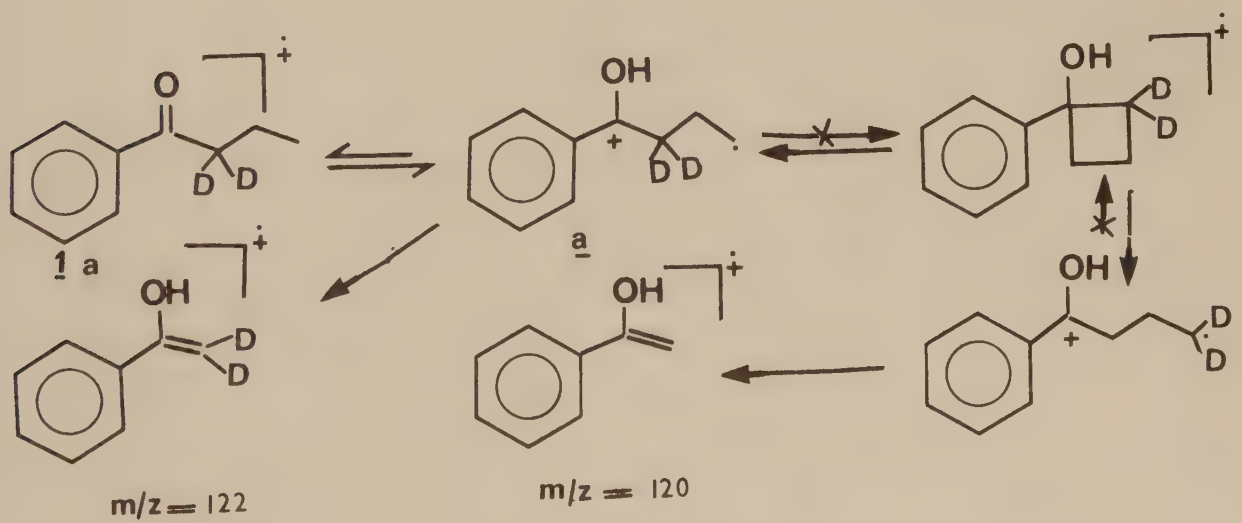
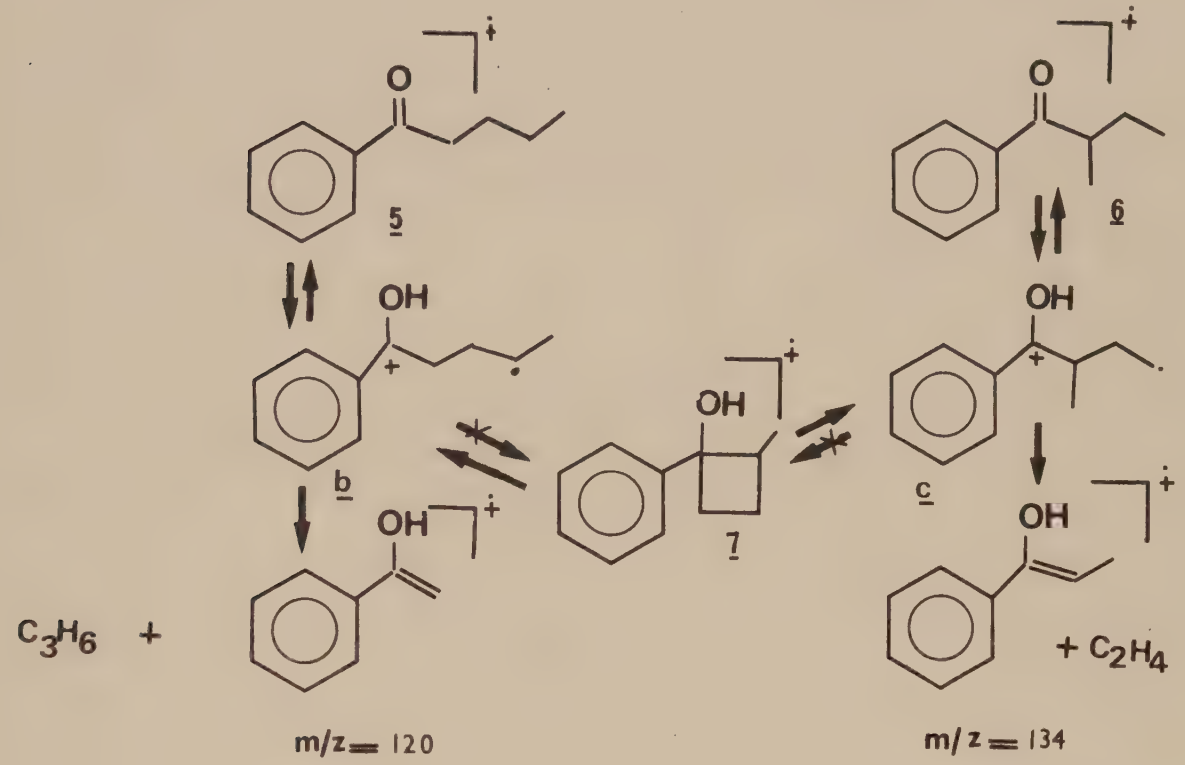


Schéma 14

Tableau 18 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en meV) pour les principales fragmentations

m/z	120	133	134	147
1	22	-	-	-
2	22	-	-	-
3	22	-	-	-
4	30	-	-	-
5	13	-	-	-
7	13	-	-	-
8	14	14	-	-
9	16	17	-	-
10	13	-	-	-
11	-	-	16	-
12	13	-	-	-
13	13	13	18	13
14	14	14	-	16
15	13	14	18	14
16	15	15	22	18
17	15	13	19	19
18	13	13	20	18
19	14	14	20	15

La cétone 5 conduit principalement à la rupture de McLAFFERTY . L'ion correspondant $[M-C_3H_6]^{+\cdot}$ m/z 120 se forme sans échange préalable des hydrogènes en position 2 (tableau 19) : 5 → b → m/z 120 . Suivant le même mécanisme, la cétone 6 donne l'ion $[M-C_2H_4]^{+\cdot}$ m/z 134 : 6 → c → m/z 134 (schéma 15) :



Schema 15

L'alcool cyclobutanique 7 donne par ouverture de cycle les ions intermédiaires b et c et conduit, par rupture de ceux-ci, aux ions m/z 120 et m/z 134 : les pics communs ont même largeur dans les spectres MIKE de 5, 6 et 7 (tableau 18) .

Cette ouverture de cycle est irréversible comme en témoigne par exemple l'absence de pic m/z 134 dans le spectre de 5 . Il n'y a pas de réarrangement 5 → b → 7 → c → 6 . Le dérivé O-deutérié 7a indique que, là encore, les isomérisations 5 ⇄ b et 6 ⇄ c sont réversibles mais il n'y a pas échange statistique des hydrogènes (Figure 2) .

Tableau 19 - Déplacement de pics dans les spectres MIKE des composés marqués

	m/z	120	121	122	125	133	134	135
1 et 2		100	-	-	-	-	-	-
1a	2,2-d_2	-	< 2	> 98	-	-	-	-
1b	3,3-d_2	> 98	< 2	-	-	-	-	-
1c	4,4,4-d_3	-	> 98	< 2	-	-	-	-
1d	ϕ-d_5	-	-	-	100	-	-	-
2a	O-d_1	38	62	-	-	-	-	-
5 et 7		100	-	-	-	-	-	-
5a	2,2-d_2	-	< 2	< 98	-	-	-	-
7a	O-d_1	27	73	-	-	-	-	-
8		100	-	-	-	100	-	-
8a	O-d_1	96	4	-	-	1	99	-
8b	2,2,5,5-d_4	-	8	92	-	-	90	10
10 et 12		100	-	-	-	-	-	-
10a	2,2-d_2	-	2	98	-	-	-	-
12a	O-d_1	25	75	-	-	-	-	-

Tableau 19 - (suite)

entre parenthèses : valeurs théoriques pour un échange statistique des dix hydrogènes du cycle

	m/z	120	121	122	133	134	135	136	137	138	147	148	149	150
13		100	-	-	59	31	-	-	-	-	100	-	-	-
13a	O-d_1	95	5	-	2	91	7	-	-	-	<5	>95	-	-
13b	2,5,5-d_3	35 (29)	41 (52)	24 (18)	10	28	33	25	4	-	36	52	12	
15		100	-	-	59	31	-	-	-	-	100	-	-	-
15a	O-d_1	95	5	-	1	92	8	-	-	-	<5	>95	-	-
15b	2,2,6,6-d_4	17 (16)	68 (50)	15 (30)	13	34	17	8	23	5	1	9	25	65
15c	3,3-d_2	48 (47)	47 (47)	5 (7)	19	38	31	12	-	-	27	58	25	-
15d	4,4-d_2	44 (47)	48 (47)	8 (7)	25	36	27	12	-	-	8	40	52	-
17		100	-	-	77	23	-	-	-	-	53	47	-	-
17a	O-d_1	93	7	-	-	91	9	-	-	-	-	67	33	-
17b	1-d_1	67 (70)	33 (30)	-	10	80	10	-	-	-	10	10	80	-

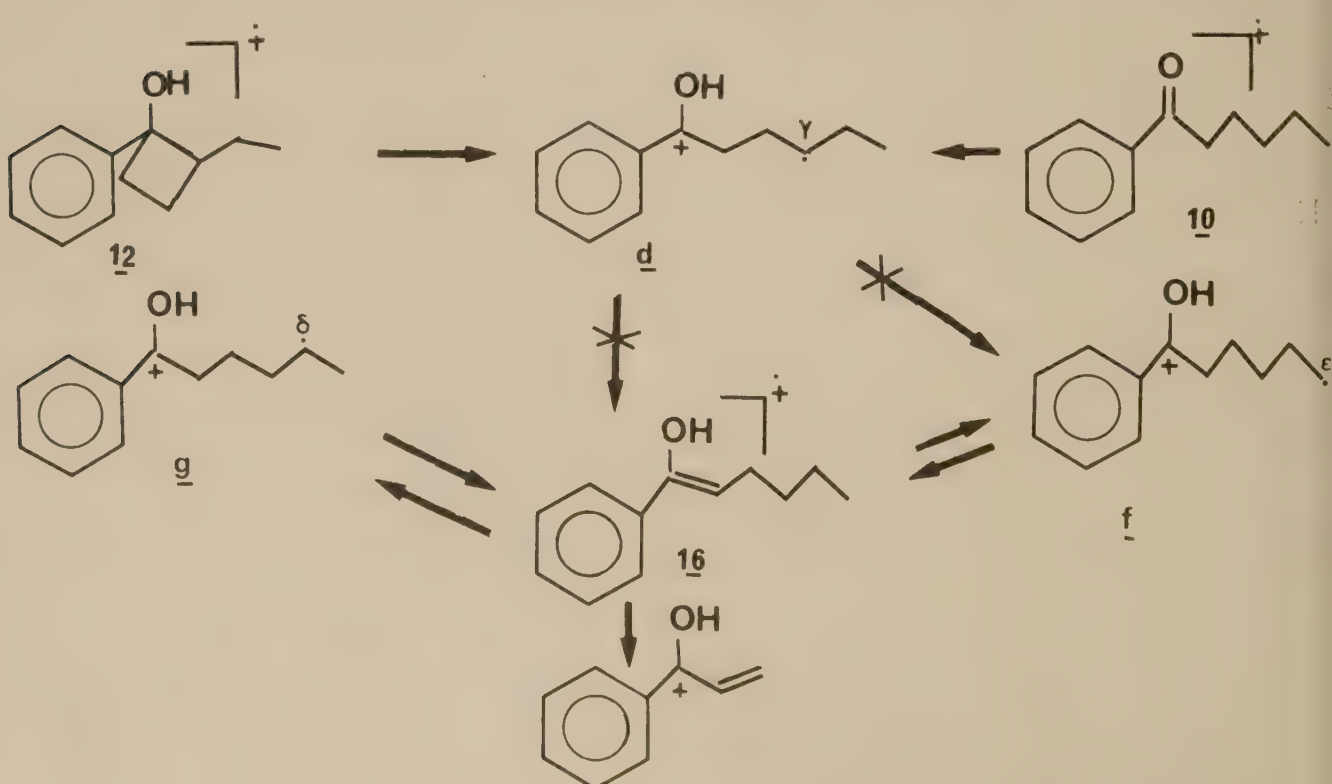
Les mêmes observations s'appliquent à la cétone 10 et au phényl-cyclobutanol substitué 12 qui se decomposent au travers d'un même intermédiaire d (schéma 16) .

2 - ISOMERISATION EN IONS ENOLS DES PHENYL-1 CYCLANOLS

Alors que les spectres des énols 3, 9 et 16 présentent tous un pic m/z 133 lié à la perte d'un radical C_nH_{2n+1}, ce pic est totalement absent des spectres des cyclobutanols 2, 7 et 12 . Plus précisément, on peut observer (tableau 17) que le spectre de l'énol 3 diffère fortement de ceux de 1 et 2 .

Les ions intermédiaires a, b, c, d ne s'isomérisent donc pas par transfert 1-2 ou 1-3 d'hydrogènes en ions portant le radical sur le carbone en position δ ou ε (schéma 16) . En effet, comme il le sera montré par la suite, ces derniers ions conduisent à l'ion m/z 133 .

Les ions a, b, c et d ne s'isomérisent pas non plus par transfert



m/z = 133

Schéma 16

1-3 d'hydrogènes en formes énoliques .

L'absence de pic m/z 133 ne semble pas seulement liée à la valeur élevée du ΔH_f de l'état final correspondant, mais apparaît surtout comme la conséquence de la valeur élevée de l'énergie requise pour le transfert d'hydrogène 1-3 (a → 3, schéma 17, figure 1) .

En effet, la cétone marquée 1a conduit spécifiquement au pic m/z 122 ce qui confirme qu'il n'y a pas d'isomérisation a → 3 (schéma 17) :

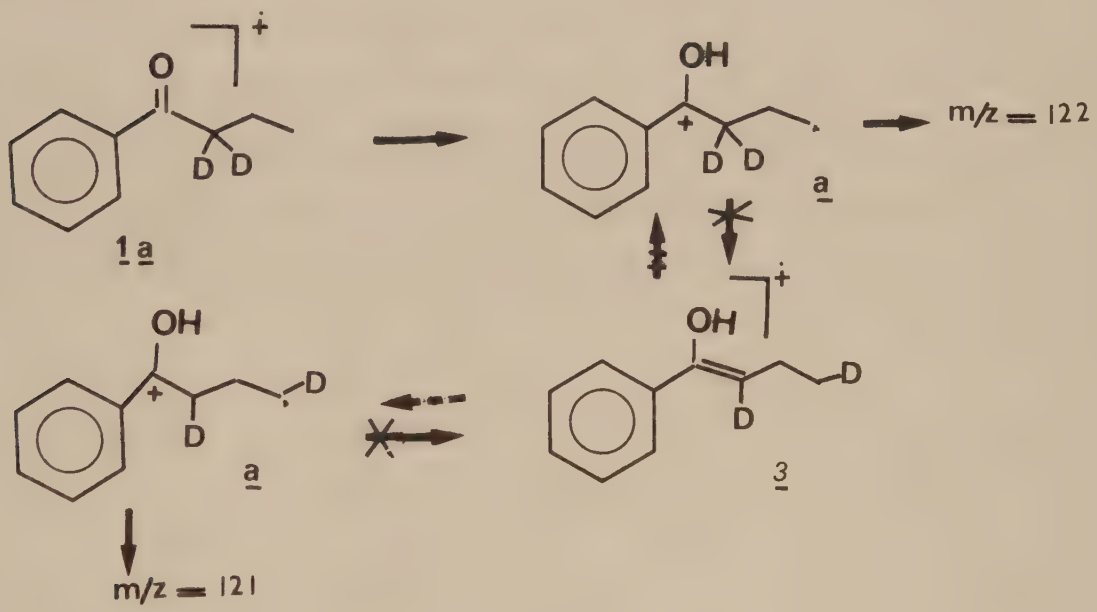


Schéma 17

Ces données et la faible intensité du pic m/z 120 dans le spectre de l'énol 3 conduisent à proposer que le ΔH_f de l'état de transition de la réaction a → 3 est légèrement supérieur au ΔH_f de l'état final de l'ion m/z 133 . Le transfert 1-3 d'hydrogène à partir de a nécessite donc au moins 20 kcal.mole^{-1} (figure 1) .

A l'inverse des phényl-1 cyclobutanols, la fragmentation du phényl-1 cyclopentanol 8 présente un pic intense m/z 133 (tableau 17) . On peut

toutefois constater que si les spectres de 8 et 9 sont proches, ils ne sont pas pour autant identiques . Cela peut être expliqué :

- soit par un processus concerté conduisant à l'ion m/z 133 à partir de la forme ouverte e (schéma 18 - voie α),
- soit par l'isomérisation 8 → e → 9 (Figure 5, schémas 18 et 20) .

Les composés deutériés montrent que les vitesses d'échange des hydrogènes sont faibles :

- dans le spectre de 8a, le pic m/z 133 est totalement déplacé à m/z 134 : il y a rétention de l'hydrogène hydroxylique,
- dans le spectre de 8b, le pic m/z 133 est déplacé à m/z 134 pour 90 % .

Ces données confirment les deux hypothèses de mécanisme proposées mais ne permettent pas de trancher entre elles . Tout au plus peut on préciser que s'il y a mécanisme non concerté, la vitesse de transfert et d'échange par

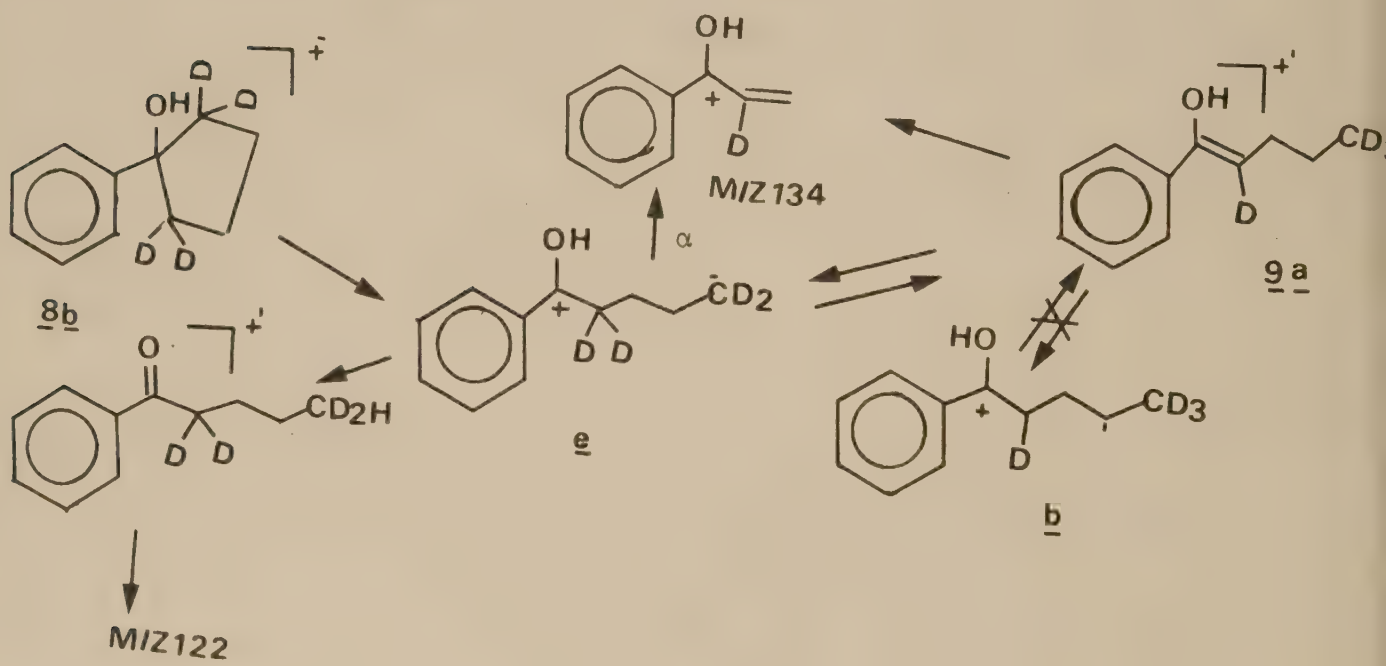


Schéma 18

migration 1-4 est bien supérieure à la vitesse de transfert 1-3 (schéma 18) . La réaction e → 9 a une énergie d'activation inférieure à 20 kcal.mole^{-1}, ce qui est en accord avec les chiffres proposés pour les transferts 1-4 d'un hydrogène sur un site radicalaire (10) .

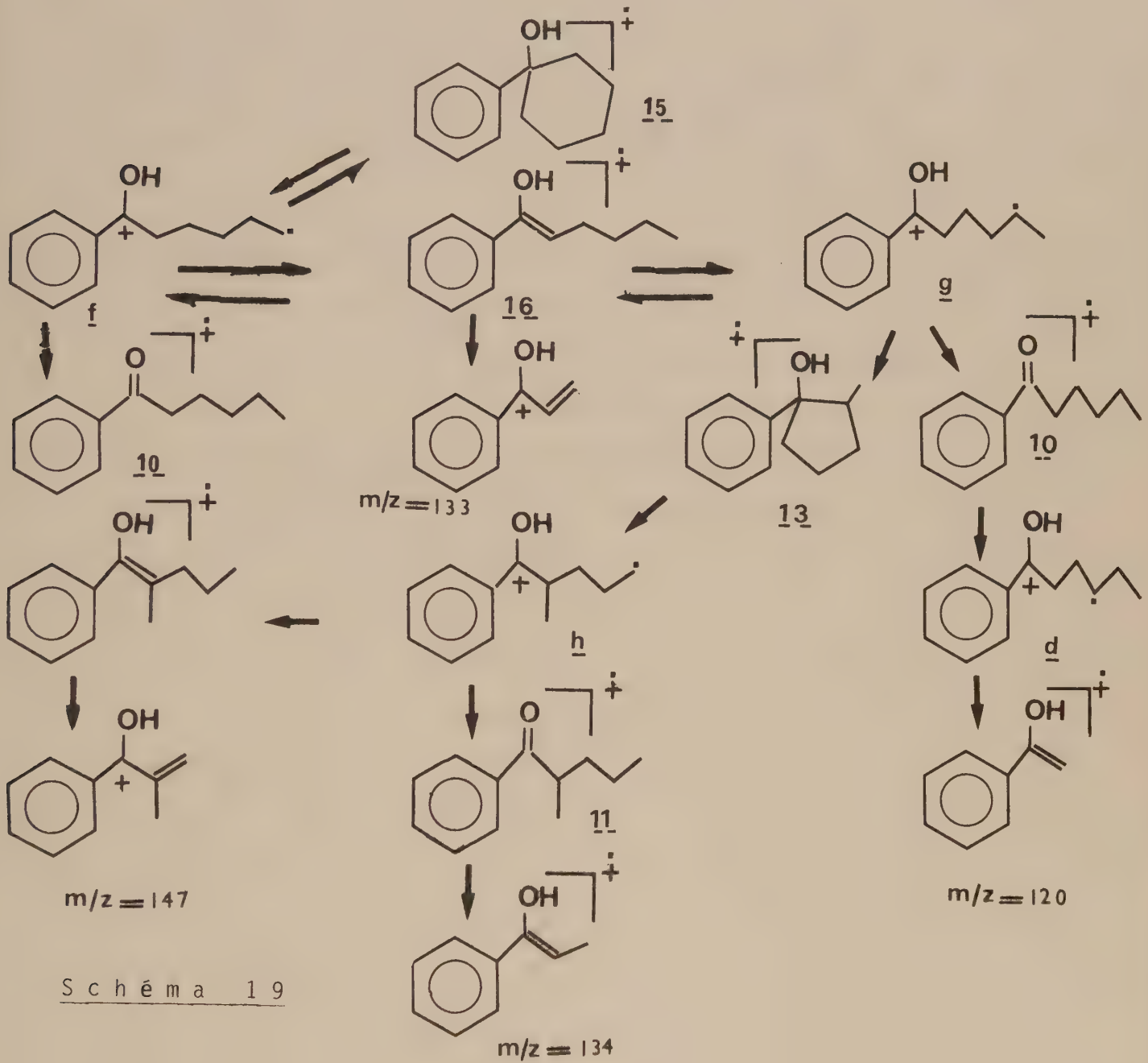


Schéma 19

Dans la série des composés $[C_6H_5C_6H_{11}O]^{+\cdot}$, le tableau 17 montre tout d'abord que les spectres de 10 et 11 d'une part, de 13 et 14 de l'autre diffèrent totalement .

L'absence d'isomérisation 13 ⇄ 14 permet d'exclure des mécanismes de transposition par migration de groupe méthyle par exemple .

La similitude des spectres des composés 13, 15 et 16 (tableaux 17

et 18) indique que l'isomérisation des cyclanols en énols est facile . Les réactions g → 16 et f → 16 ont des energies d'activation moindres que la réaction e → 9 (schéma 19) .

Dans ce type de réaction (10) (11) (12) (13), les transferts 1-5 ou 1-4 s (1-4 sur un carbone secondaire) sont plus aisés que les transferts 1-4 p (1-4 su un carbone primaire) . Les transferts 1-3 p et 1-3 s étant très difficiles (cf. dérivés cyclobutaniques) .

Les composés deutériés (tableau 19) montrent tout d'abord que la formatio de m/z 147 et m/z 133 s'effectue avec rétention de l'hydrogène hydroxylique . Ils confirment, du fait des échanges des hydrogènes de la chaîne avant rupture, la facilité des transferts 1-4 s et 1-5 p .

Par ailleurs, la présence de pics m/z 147 et 134 au côté des pics m/z 133 et 120 témoigne de la réversibilité de l'ouverture des cycles à 5 et 6 chaînons, contrairement à ce qui a été observé pour les cycles à 4 (schéma 19) .

Ce dernier phénomène est lié à la stabilité relative des cycles . Les ΔH_f des composés et des ions "cyclobutaniques" sont supérieurs d'environ 20 kcal $mole^{-1}$ à ceux de leurs isomères "cyclopentaniques" (6) .

Les composés deutériés confirment le mécanisme proposé (schéma 16) . Si toutes les fragmentations sont précédées d'échanges d'hydrogène, ces échanges ne correspondent parfois pas à une répartition statistique : le tableau 19 montr que pour 15b le pic m/z 147 est principalement déplacé à m/z 150 et que le pic m/z 134 se retrouve majoritairement à m/z 137 . Ce phénomène est similaire à celui observé lors de la formation de l'ion m/z 113 dans les éthylène-acétals .

S'il est difficile de préciser les modes d'échanges d'hydrogène avant la formation du pic m/z 133 du fait de la présence du pic m/z 134, les résultats observés pour certains dérivés marqués, 15b par exemple, montrent qu'il y a échange des hydrogènes de la chaîne avant clivage . Là encore le parallélisme avec la formation de l'ion m/z 99 dans les cétals est remarquable .

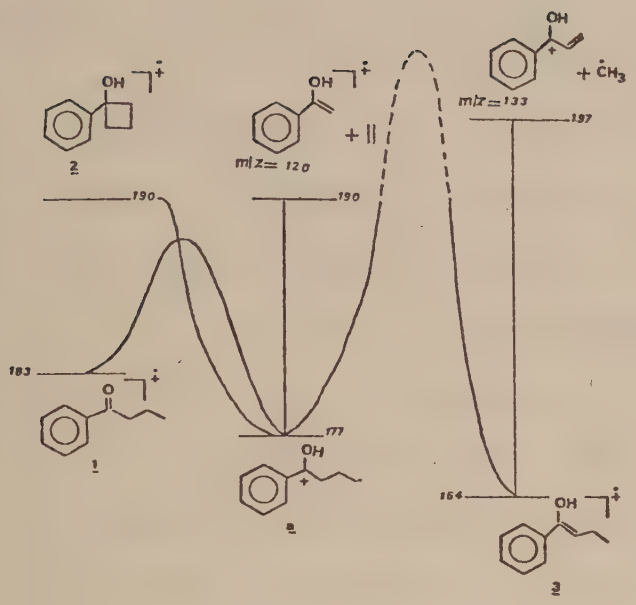


Figure 1 - Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$.

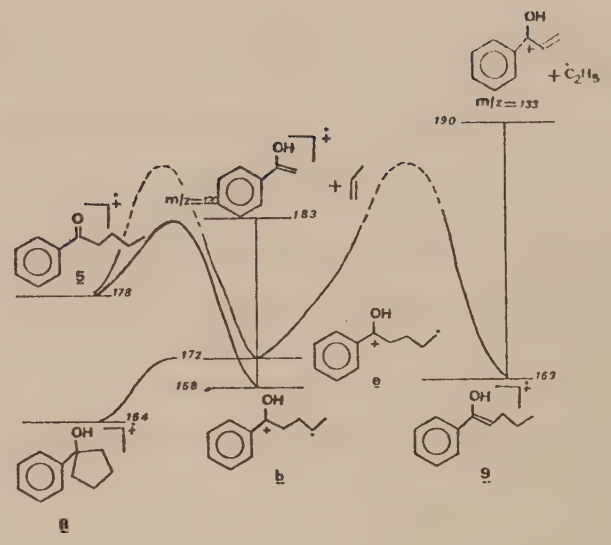


Figure 2 - Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$.

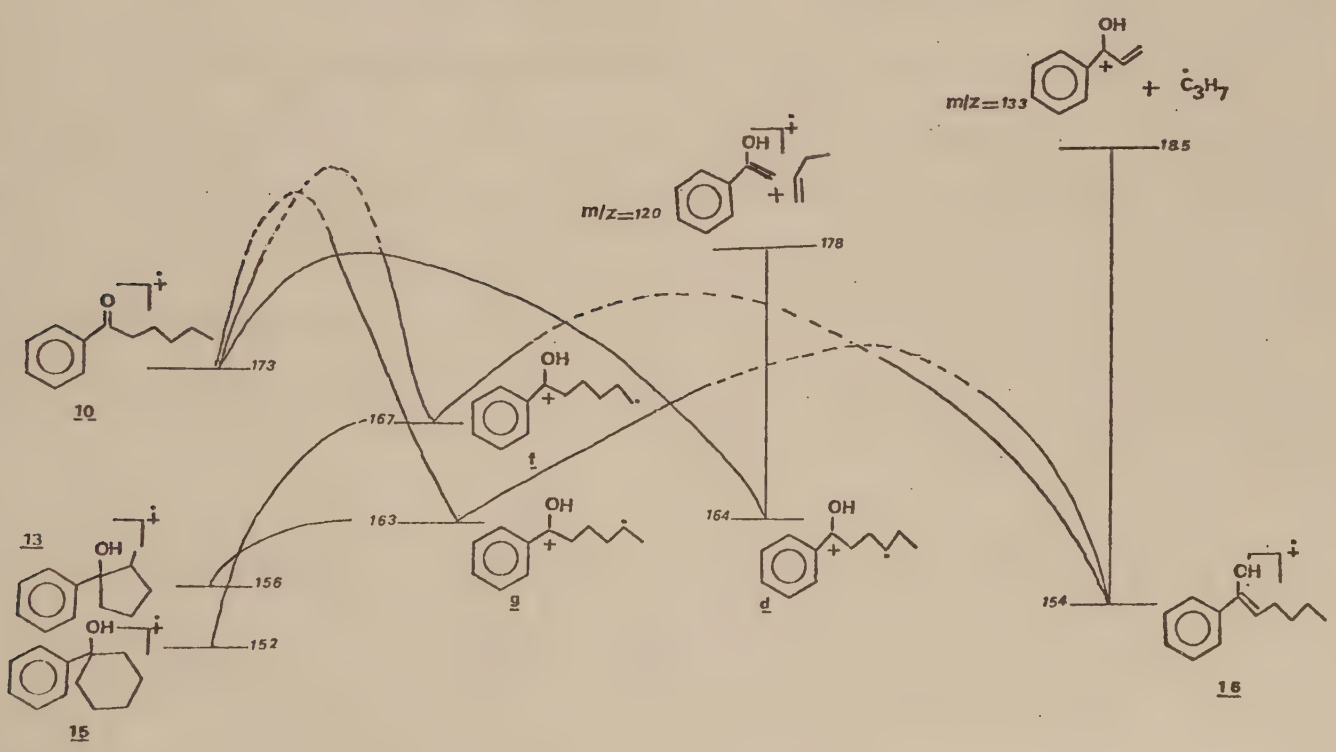


Figure 3 - Profil réactionnel (ΔH_f kcal.mole^{-1}) des ions isomères $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$.

3 - ISOMERISATION DES IONS PHENYL-1 CYCLANOLS EN IONS PHENYL-1 CETONES

Il a été montré précédemment que les ions radicaux intermédiaires a, b, c, d présentant un carbone radicalaire en γ de la fonction oxygénée, s'isomérisaient très facilement en phényl-1 cétones . Il en va autrement pour les ions radicaux présentant le radical en position δ ou ε .

Ainsi l'ion intermédiaire e, découlant de l'ouverture de 8 (figure 2) présente à la fois des pics m/z 120 et m/z 133 . Si l'isomérisation e ⇆ 5 avait une énergie d'activation négligeable et du même ordre de grandeur que b ⇆ 5, les spectres de b et e devraient être identiques . Or il n'en est rien puisque b ne conduit pas à m/z 133 . La réaction 5 ⇆ e a donc une énergie d'activation non négligeable et de toute façon supérieure à 5 kcal.mole^{-1} les vitesses de transfert des hydrogènes en position γ et δ sur un carbonyle sont donc différentes .

Deux arguments expérimentaux corroborent cette proposition :

- d'une part (tableau 20) la formation du pic m/z 120 dans le dérivé O-deutérié 8a s'accompagne d'un fort effet isotopique confirmant l'existence d'une "barrière" lors du transfert de l'hydrogène hydroxylique (schéma 20),
- d'autre part (tableau 19) le pic m/z 133 est presque totalement déplacé à m/z 134 dans le dérivé 8a montrant la non réversibilité de la réaction e → 5 (schéma 20) .

Tableau 20 - Effet isotopique dans les composés O-deutériés mesuré par le rapport des pics $\frac{\text{m/z 120/m/z 121}}{\text{m/z 133/m/z 134}}$

	r_i
8a	0,44
13a	0,71
14a	0,75
15a	0,72

Il convient d'observer que les composés deutériés permettent d'exclure une isomérisation du type 8 → e → 9 → 5 (Figure 2) impliquant une tautomérie ion cétone-ion énol . Un tel mécanisme conduirait lors de la fragmentation de 8a à déplacer à 121 le pic m/z 120, ce qui n'est pas observé (Schéma 20, tableau 19) . Les mêmes considérations s'appliquent à la formation du pic m/z 120 à partir des alcools 13 et 15 et de l'énol 16 . Le tableau 19 indique en effet que :

- il n'y a pas tautomérie cétone-énol 10 ⇆ 16, le pic 120 serait déplacé à 121 dans le dérivé 15a
- la réaction f ⇆ 10 est beaucoup plus lente que la réaction f ⇆ 16 (figure 3, schéma 19) . En effet, dans l'hypothèse contraire, le pic m/z 120 devrait être totalement déplacé à m/z 122 dans le dérivé 15b
- la formation du pic m/z 120 s'accompagne d'un effet isotopique lors de la rupture du dérivé O-deutérié 15a dû à la réaction difficile g → 10 .

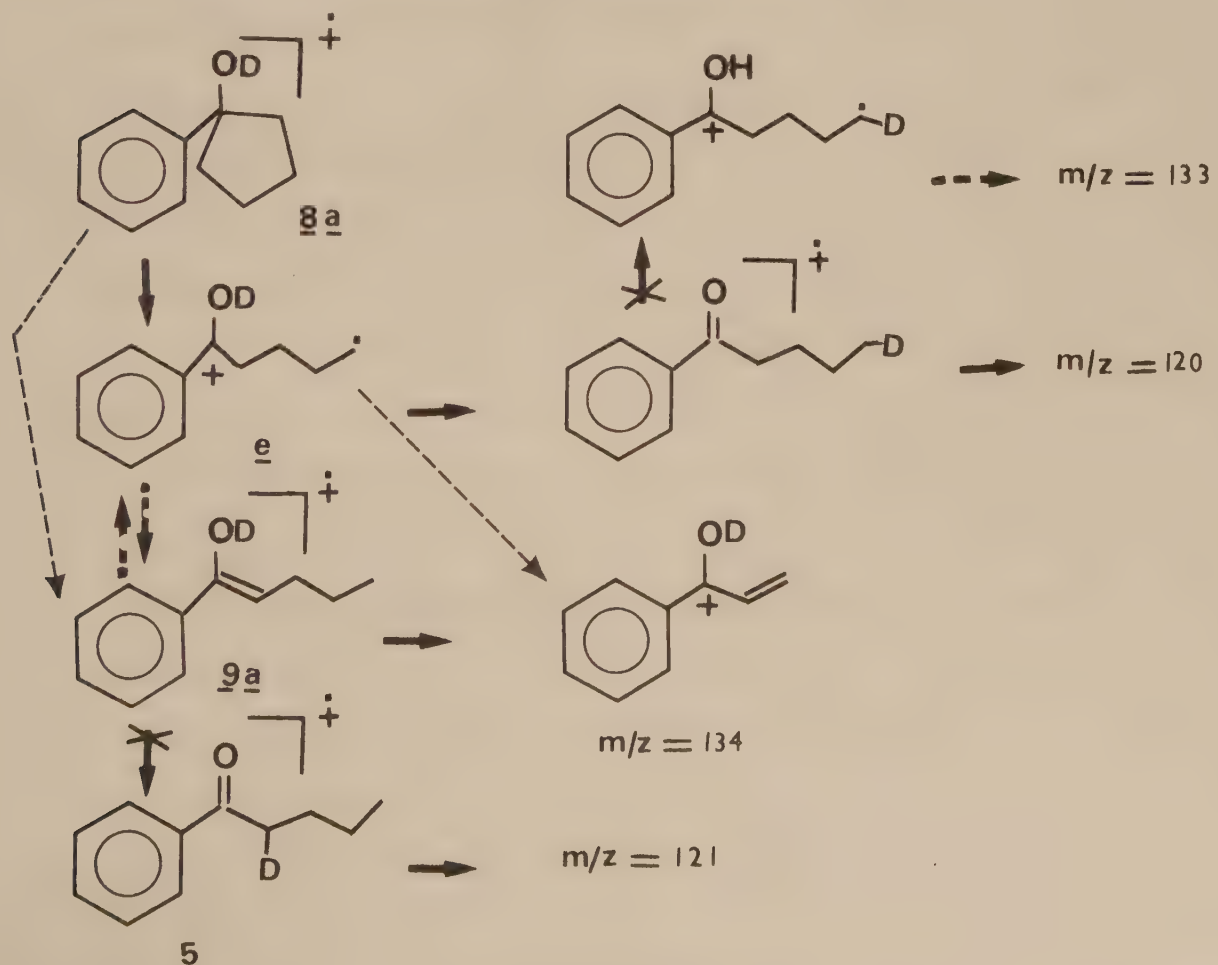


Schéma 20

- l'isomérisation de 13, 15 et 16 en cétone 10 s'effectue très probablement par isomérisation de l'ion g portant le carbocation en position δ (schéma 19) .

Ces données montrent que le transfert d'un hydrogène de la position γ sur le carbonyle est aisé, l'énergie requise est plus forte pour la position δ, le transfert de la position ε ne se fait pratiquement pas .

Pour une même position de l'hydrogène transféré, sa nature primaire ou secondaire a également une influence . Ainsi le pic m/z 120 a une intensité plus faible dans les phényl-1 cyclanols 8 et 14 pour lesquels l'hydrogène hydroxylique est transféré sur un carbone portant un radical primaire . Elle est plus forte pour 13, 15 et 16 pour lesquels le transfert s'effectue sur un carbone portant un radical secondaire (ion g) .

Ce phénomène est probablement à l'origine de la faible intensité du pic m/z 134 par rapport au pic m/z 120 lors de la fragmentation de 13, 15 et 16 De ce point de vue, les phényl-1 cyclanols ont un comportement différent des méthyl-1 cyclanols .

En effet, comme il a été montré le méthyl-1 cyclohexanol présente un grand pic $[M-C_3H_8]^+$ m/z 72 et un pic très faible $[M-C_4H_8]^+$ m/z 58 . L'ion $[M-C_3H_8]^+$ ne se forme pas par isomérisation en méthyl-3 hexanone-2 mais par intervention des hydrogènes du méthyle en 1 (schéma 21) .

Du fait de leur caractère aromatique (la liaison C-H est plus forte dans ce cas), les hydrogènes du noyau aromatique n'interviennent pas lors de la fragmentation du phényl-1 cyclohexanol 15 . C'est ce que confirme le spectre du composé 15 pentadeutérié sur le cycle benzénique . Le seul mode possible de formation de l'ion $[M-C_3H_6]^+$ est alors le passage par la cétone 11 .

L'isomérisation h → 11 nécessitant le transfert d'un hydrogène primaire sur un carbonyle en position δ de celui-ci, est difficile : le pic $[M-C_3H_6]^+$ est de faible intensité .

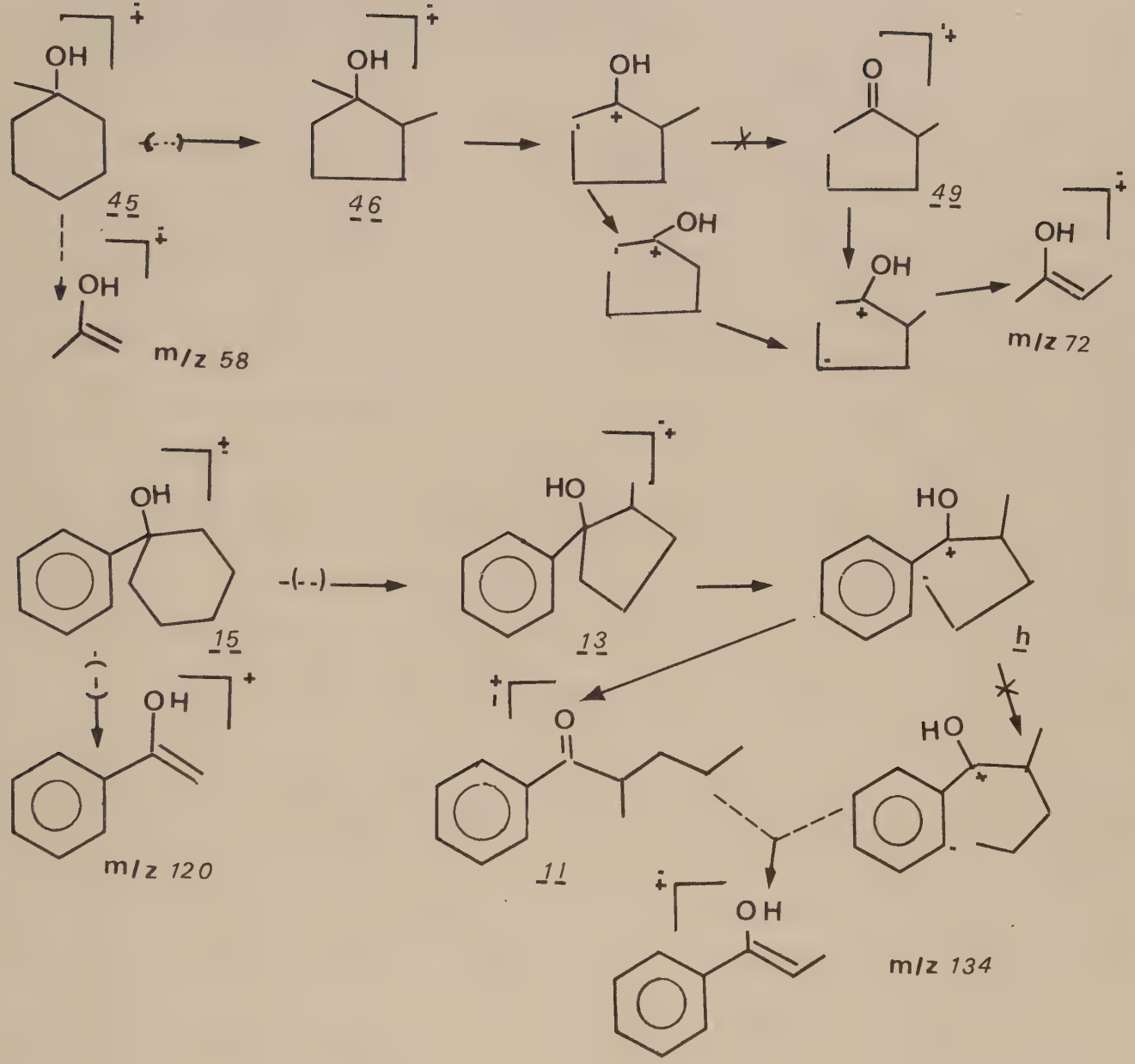


Schéma 21

4 - ISOMERISATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES ET ECHANGES D'HYDROGENES DANS LES IONS $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$: UN MODE SUPPLEMENTAIRE DE TRANSPOSITION ?

a/ Les données expérimentales :

- les alcools éthyléniques 17 et 18 ont des spectres très voisins de ceux des cyclanols 13 et 15 et de celui de l'énol 16
- contrairement au phényl-1 cyclopentanol 8, le phényl-1 cyclohexanol 15 et le phényl-1 méthyl-2 cyclopentanol 13 conduisent à des échanges d'hydrogènes avant rupture . Ces échanges ont lieu sur les ions du type f ou g et non sur la cétone 10 car l'hydrogène hydroxylique est totalement éliminé .

Ils correspondent à une répartition quasi statistique comme en témoigne la similitude des spectres des dérivés de 15 bideutériés en 3 et 4 (tableau 19) .

Cette répartition statistique est très proche de celle calculée pour un échange des dix hydrogènes de la chaîne . A l'inverse de ce qui a été observé pour l'éthylène-acétal de la cyclohexanone - pour lequel huit hydrogènes seulement intervenaient - les hydrogènes en position 4 sont impliqués ici dans le processus d'échange .

La même observation peut être faite pour les alcools éthyléniques . Ainsi les spectres MIKE des dérivés deutériés 17a et 17b montrent que l'hydrogène hydroxylique est quantitativement éliminé et que l'hydrogène en position 1 demeure pour 33 % dans l'ion . Ce dernier chiffre est très proche du chiffre théorique (30 %) calculé à partir d'un échange de dix hydrogènes .

b/ Les hypothèses qu'il est possible d'éliminer :

- des réactions par transfert 1-2 d'hydrogènes à partir de f ou g ; un

processus du type f ⇄ g ⇄ d devrait être également observé dans les homologues inférieurs et il n'en est rien .

- des réactions des isomérisations par déplacement de la double liaison 16 ⇄ 17 ⇄ 18 ... ; compte tenu des énergies d'activation des ruptures dans les diverses séries étudiées, un tel mécanisme devrait aussi être observé dans les composés $[C_6H_5\text{-}C_4H_7O]^{+\cdot}$. Or le phényl-1 butène-3 ol-1 présente un pic m/z 107 totalement absent du spectre du phényl-1 butène-2 ol-1 ; l'isomérisation de la double liaison est donc un processus difficile (schéma 22) :

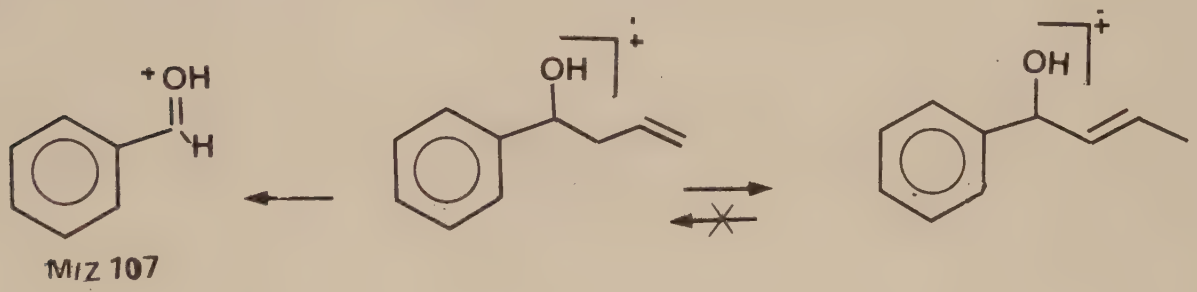


Schéma 22

- des transferts à longue distance faisant intervenir la position 1 (schéma 23) :

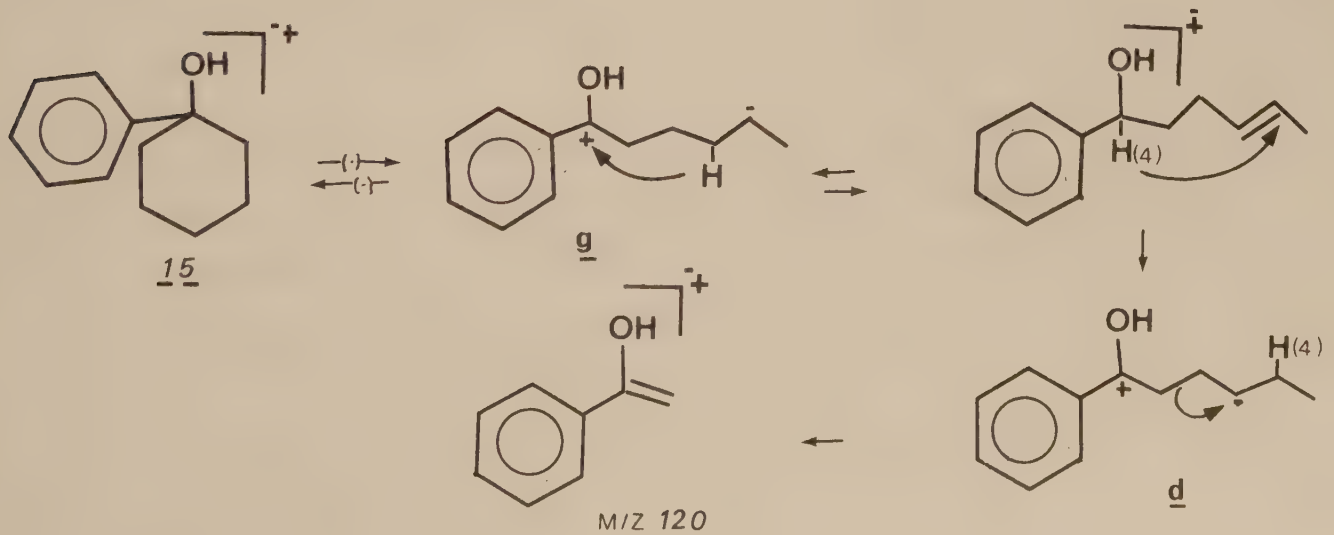


Schéma 23

Un tel mécanisme suppose le passage par un ion de structure d dont on sait que la décomposition est rapide : il y aurait alors rétention de l'hydrogène hydroxylique alors que l'expérience montre qu'il est éliminé .

- des transferts pour lesquels le groupe hydroxyle ou le noyau aromatique jouent le rôle de "relais" (schéma 24) :

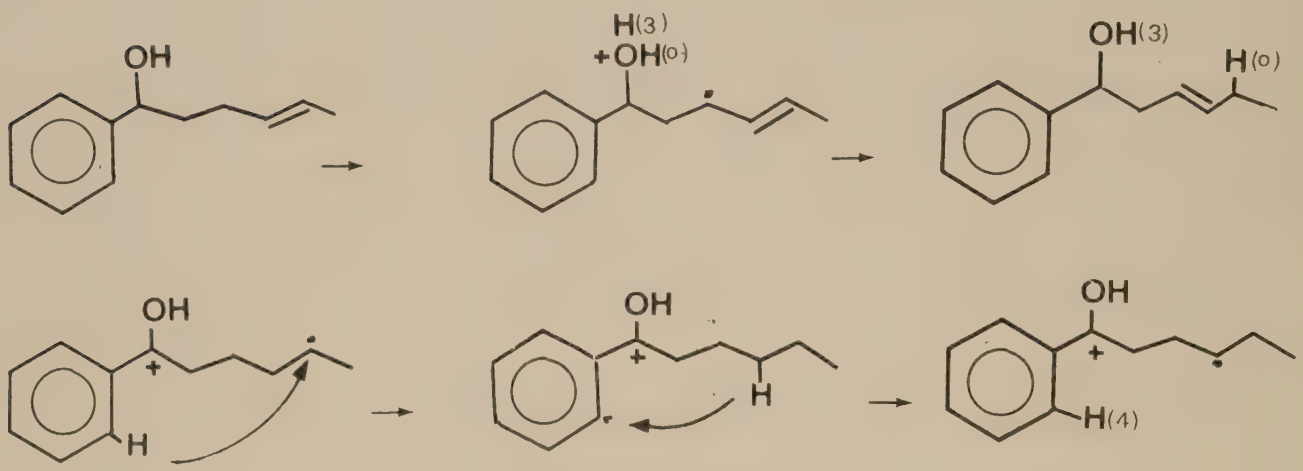


Schéma 24

La première possibilité est écartée car l'hydrogène hydroxylique ne participe pas aux échanges : il est éliminé . La quatrième est exclue par les spectres des composés pentadeutériés sur le noyau .

c/ Il semble donc, qu'au moins dans une zone énergétique donnée, il y ait transposition de la chaîne avant formation de l'ion m/z 120 pour les composés à longue chaîne . Trois mécanismes semblent a priori possibles (schéma 25) mais le marquage au carbone treize sera nécessaire pour trancher .

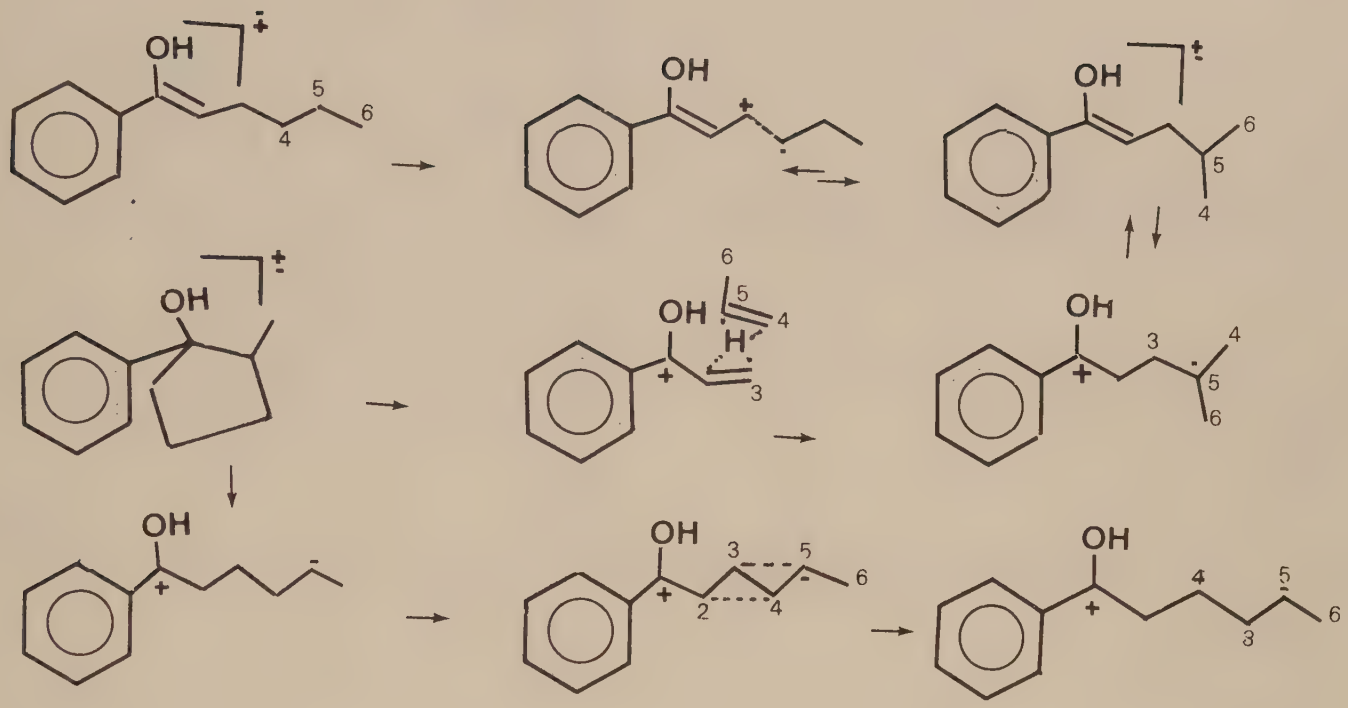
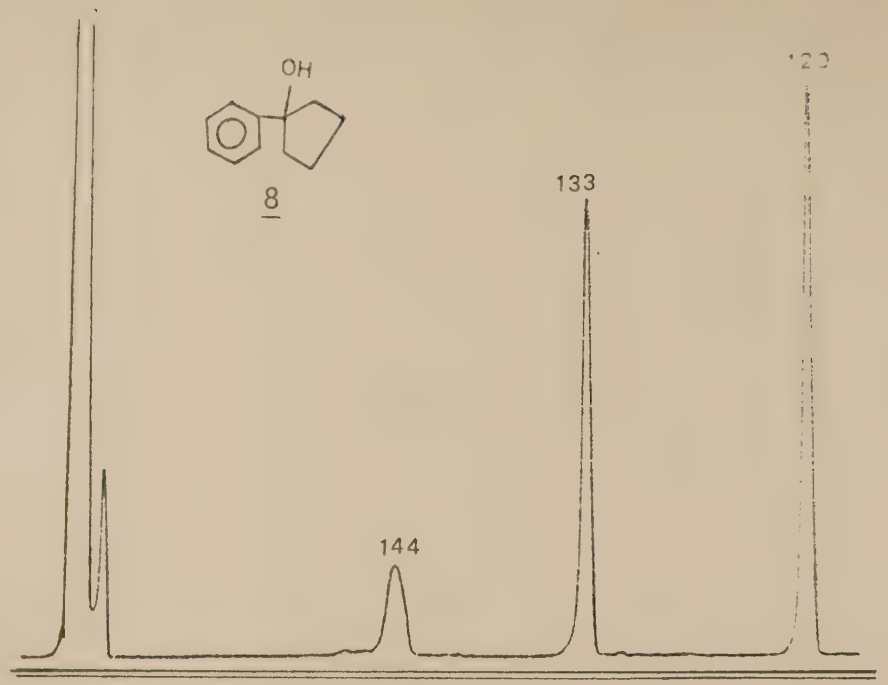
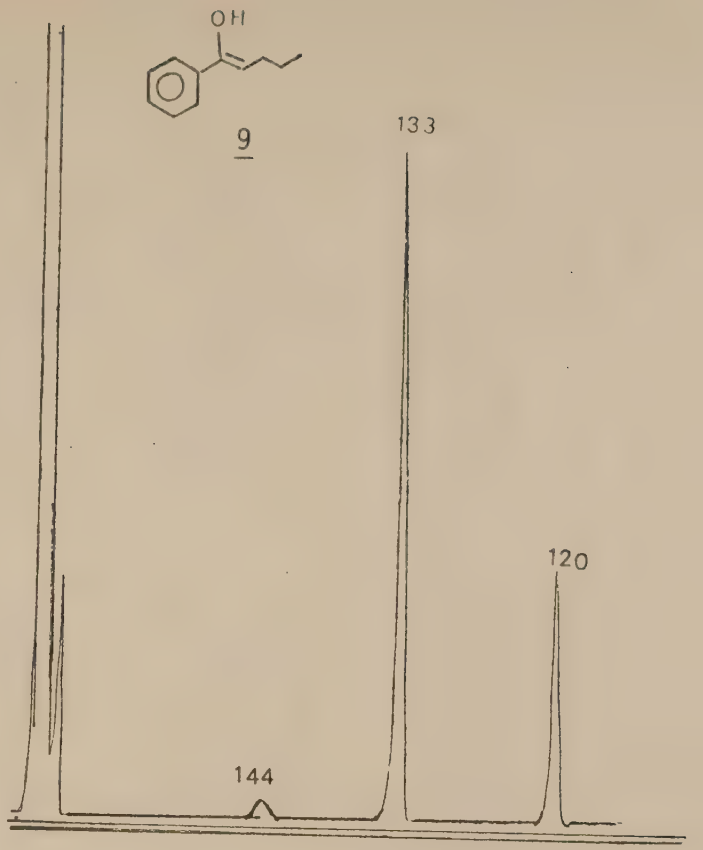
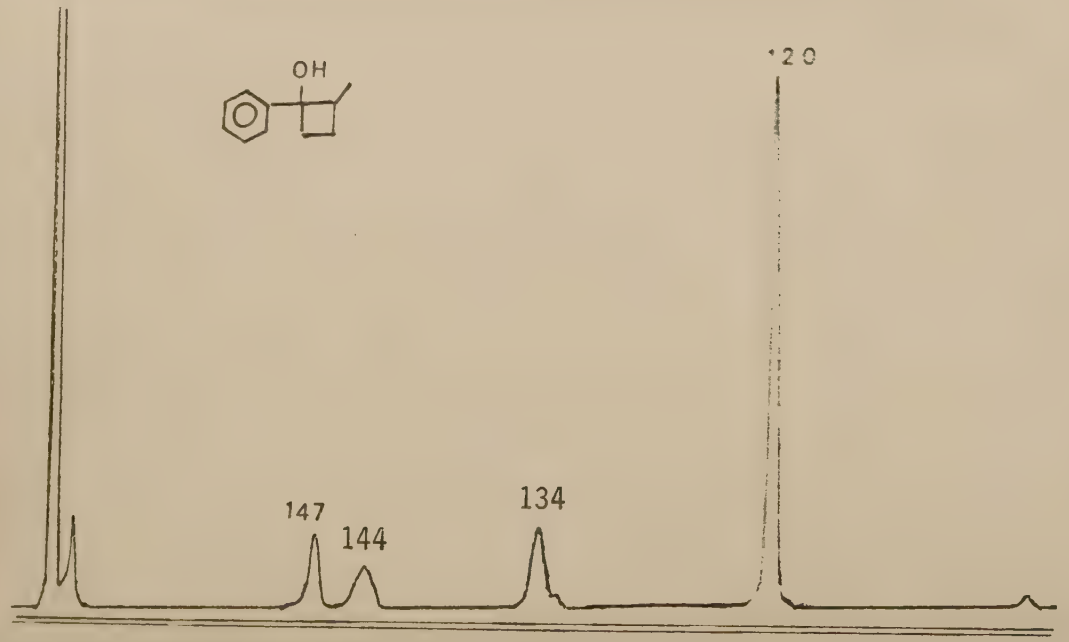


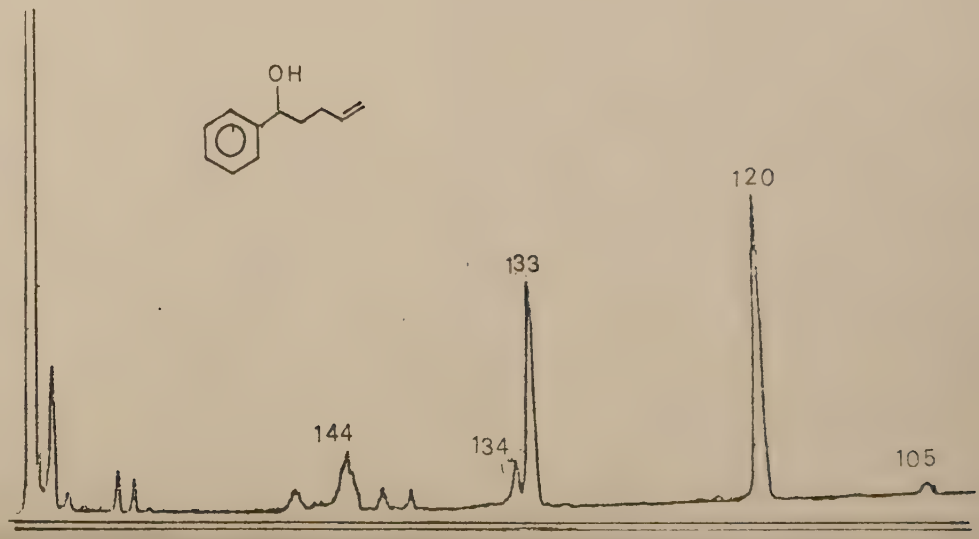
Schéma 25



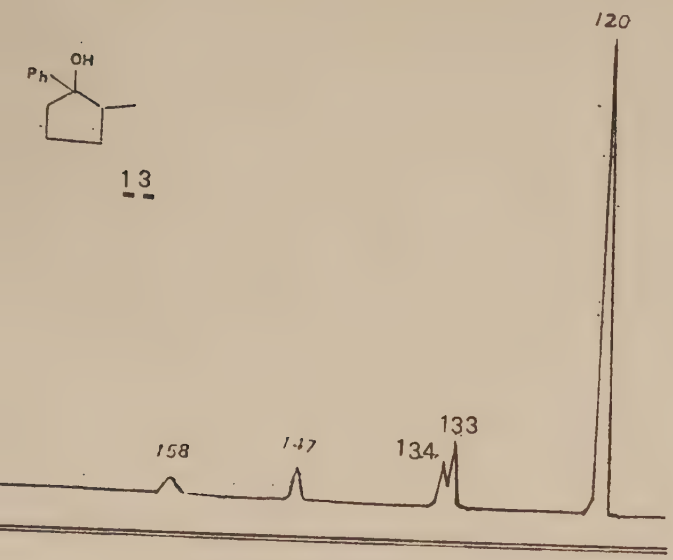


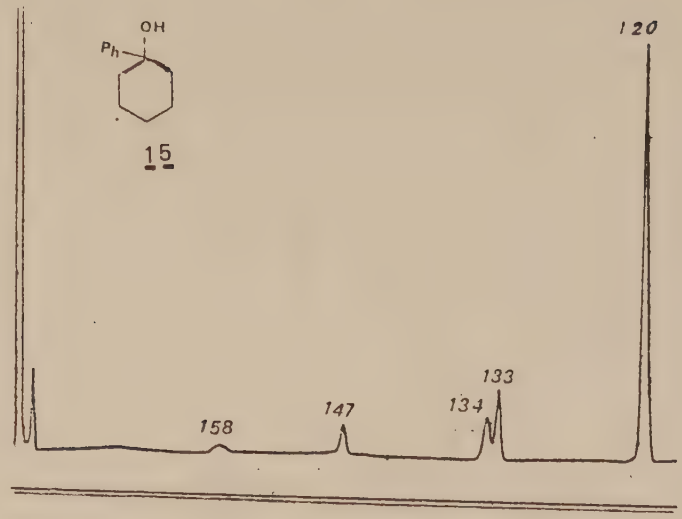
Spectres MIKE des ions isomères $[C_6H_5\text{-}C_5H_9O]^{+\cdot}$

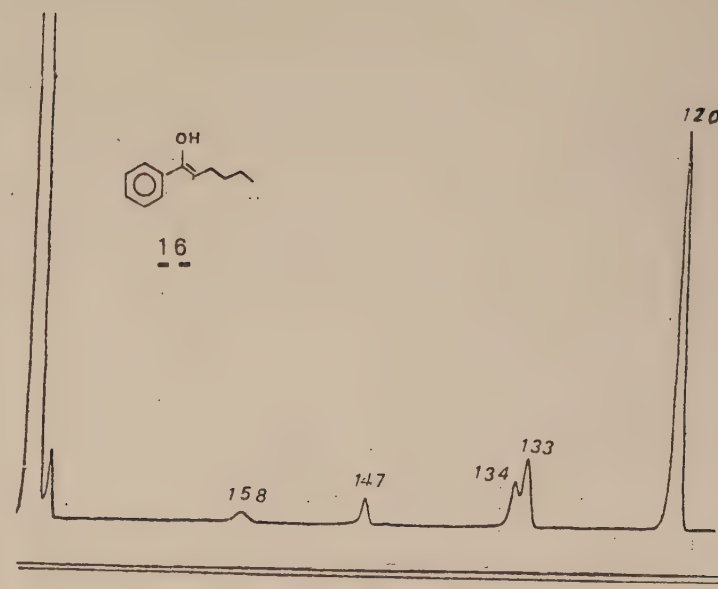


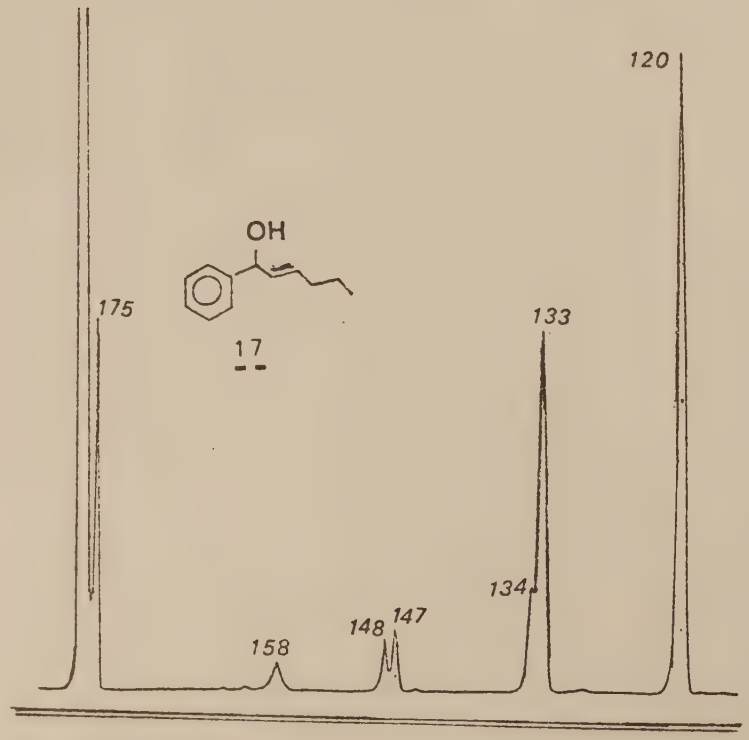


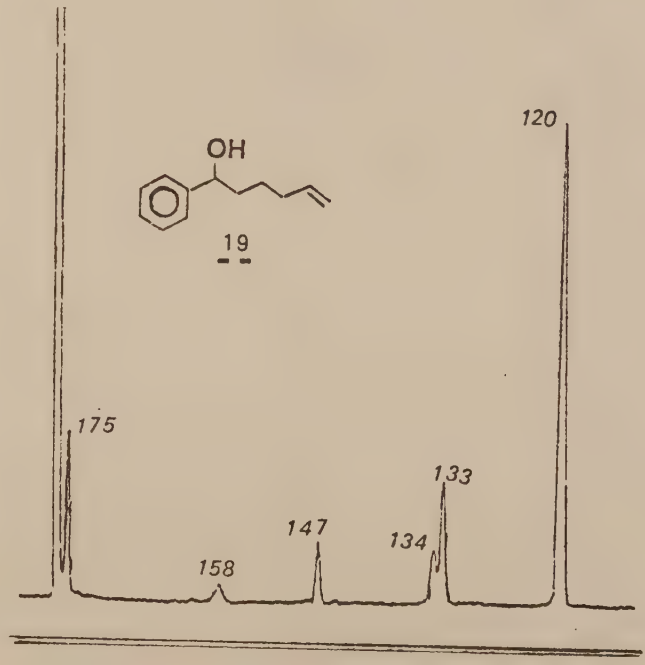
Spectres MIKE des ions isomères $[C_6H_5\text{-}C_6H_{11}O]^{+\cdot}$

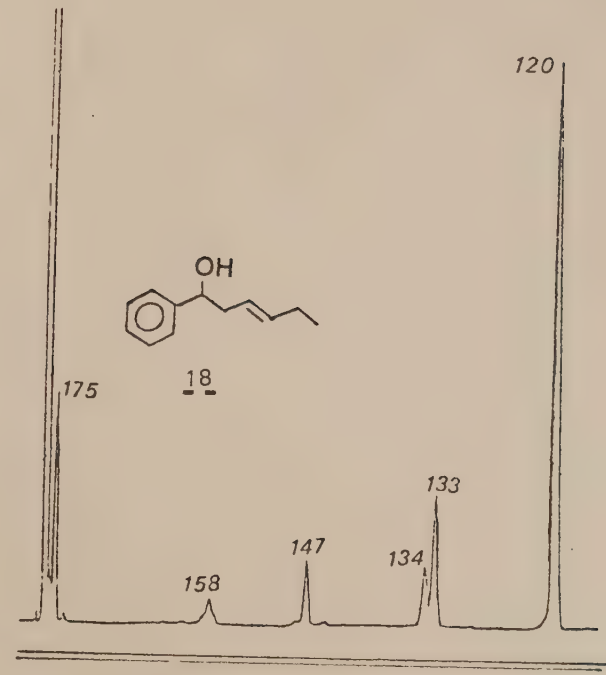












B I B L I O G R A P H I E

1 J. SEIBL et T. GAUMANN, Helv. Chim. Acta, 46, 2857 (1963)

2 H. E. AUDIER, M. FETIZON et J. C. TABET, Org. Mass Spectrom., 9, 274 (1974)

3 H. E. AUDIER, M. FETIZON et J. C. TABET, Org. Mass Spectrom., 10, 347 (1975)

4 C. DJERASSI, Herbert BUDZIKIEWICZ et Dudley H. WILLIAMS, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day Inc. (1967)

5 J. A. KERR, Chem. Rev., 66, 465 (1966)

6 S. W. BENSON, Thermochemical Kinetics, J. Wiley, N. Y. (1968)

7 H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEINER et J. T. HERRON, J. Phys. Chem., reference data : 6 (1977)

8 F. P. LOSSING, J. A. C. S., 99, 7526 (1977)

9 Hegedüs VAJDA et G. HARRISON, International J. Mass Spectrometry and Ion Physics, 30, 293 (1979)

10 a) A. S. GORDON, D. C. TARDY et R. IRETON, J. Phys. Chem., 80, 1400 (1976)
b) K. W. WATKINS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6355 (1971)
c) K. W. WATKINS, J. Phys. Chem., 77, 2938 (1973)
d) A. G. SHOSTENKO, V. E. MYSHKIN et V. KIM, React. Kinet. Catal. Lett., 10 311 (1979)

11 K. W. WATKINS, J. A. C. S., 93, 6355 (1971) ; Can. J. Chem., 50, 3738 (1972)

12 K. W. WATKINS, J. Phys. Chem., 77, 2938 (1973)

13 A. S. GORDON, D. C. TARDY et R. IRETON, J. Phys. Chem., 80, 1400 (1976)

14 F. P. LOSSING, Yai TAILAM et Allan MACCOLL, Canad. J. Chem., 59, 2228 (1981)

15 D. J. McADDOO, D. N. WITIAK, F. W. McLAFFERTY et J. D. DILL, J. Amer. Chem. Soc., 100, 6639 (1978)

16 H. E. AUDIER et C. MOUSTAPHA, Nouveau Journal de Chimie, 6, 101 (1982)

17 J. H. BEYNON, R. M. CAPRIOLI et R. G. COOKS, Org. Mass Spectrom., 9, 1 (1974

18 G. BOUCHOUX et Y. HOPPILLIARD, Canad. J. Chimie, sous presse

19 D. J. McADDOO, W. FARR et C. E. HUDSON, J. Amer. Chem. Soc., 102, 5165 (1980

20 H. E. AUDIER, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ, Tetrahedron Letters, 23, 2443 (1982)

21 Donald H. AUE et Michael T. BOWERS, Gas Phase Ion Chemistry, vol. 2, Academic Press, N. Y. (1979)

22 Ray ALDER et J. L. FRANKLIN, Inter. J. Mass Spectrom and Ions Physics, 36, 85 (1980)

23 John HOLMES et F. P. LOSSING, J. A. C. S., 102, 1591 (1980)

24 a) H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ, Tetrahedron Letters, vol. 22, 2875 (1981)

b) M. L. GROSS, E. CHIN, D. POKORNY et F. L. de ROOS, Org. Mass Spectrom., 10, 273 (1975)

25 F. P. BOER, T. W. SHANNON et F. W. McLAFFERTY, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7239 (1968)

26 J. W. DALLINGA, N. M. M. NIBBERING et G. L. LOUTER, Org. Mass Spectrom., 16, 183 (1981) .

QUATRIEME PARTIE

ISOMERISATION DES IONS FRAGMENTS M/Z 133

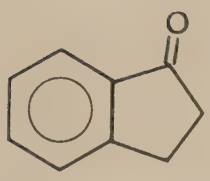
$[C_6H_5\text{-}C_3H_4O]^{+\cdot}$

Le travail décrit dans les précédents chapitres a montré que l'ion m/z 133 était très fréquemment formé lors de la fragmentation des ions moléculaires des composés $[C_6H_5\text{-}C_nH_{2n-1}O]^{+\cdot}$.

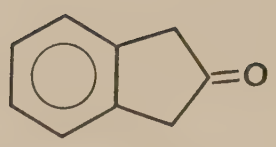
C'est pourquoi, afin de préciser les processus de fragmentation, la structure de cet ion a été étudiée grâce aux spectres MIKE et aux spectres de collisions .

Il est apparu qu'en fait, quelque soit le précurseur, les ions m/z 133 avaient des spectrs très voisins, ce qui laisse supposer des mécanismes d'isomérisation avant rupture .

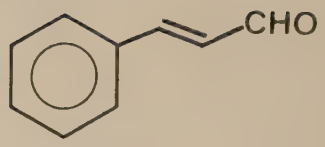
C'est l'objet de cette quatrième partie .



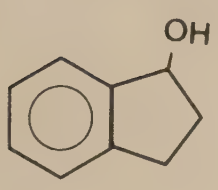
1 $\xrightarrow[IC]{H^+}$ a



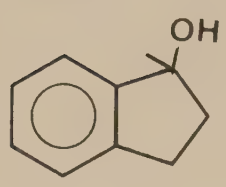
2 $\xrightarrow[IC]{H^+}$ b



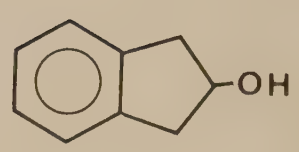
3 $\xrightarrow[IC]{H^+}$ c



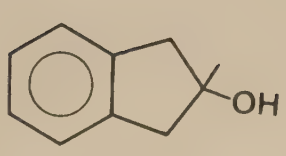
4 → d



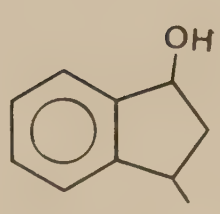
5 → e



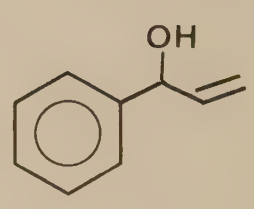
6 → f



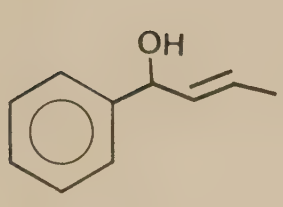
7 → g



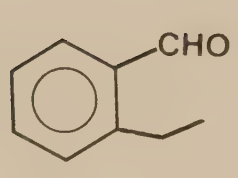
8 → h



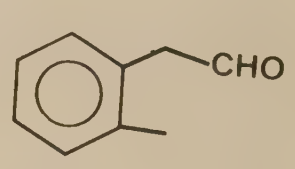
9 → i



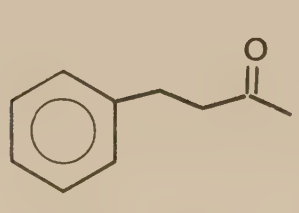
10 → j



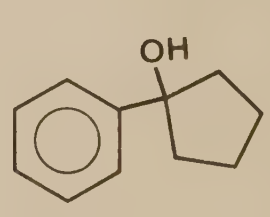
11 → k



12 → l



14 → m



15 → n

Schéma 1

C H A P I T R E I

ISOMERISATION DES IONS $[C_6H_5\text{-}C_3H_4O]^+$: DONNEES EXPERIMENTALES

1 - MODE DE PRODUCTION DES IONS

L'ion m/z 133 a été engendré par plusieurs modes (schéma 1) :

- soit par ionisation chimique par protonation de molécules neutres, susceptible de conduire à un mélange de structures suivant le lieu de protonation
- soit par impact électronique par rupture de molécules appropriées conduisant à l'ion m/z 133 . Toutefois, il est rare de pouvoir préciser si la rupture s'est effectuée avant ou après isomérisation de l'ion moléculaire initial et a fortiori la structure de l'ion initialement formé .

Il a notamment été montré dans les parties précédentes les possibilités d'isomérisation 4 ⇆ 11, 6 ⇆ 12, 8 ⇆ 10 . Toutefois, dans certains cas, la structure des ions initialement formés peut être proposée (schéma 2) .

Ainsi la perte de méthyle à partir de 5 conduit à l'indanone protonée sur le carbonyle (voir les valeurs de $T_{0,5}$ du pic $[M\text{-}CH_3]^+$ provenant de 5, 8, 10 ou 14) . L'élimination de méthyle à partir de 8, 10 ou 14 s'effectue sans échange du groupe CH_3 préformé .

La perte du radical éthyle dans le composé 15 a été bien étudiée (1) : il y a rétention d'un hydrogène du cycle saturé et de l'hydrogène hydroxylique ; une structure "ouverte" de l'ion apparaît probable .

Enfin la perte d'hydrogène dans l'alcool 9 implique un hydrogène aromatique (2) : on peut supposer une structure cyclique de l'ion .

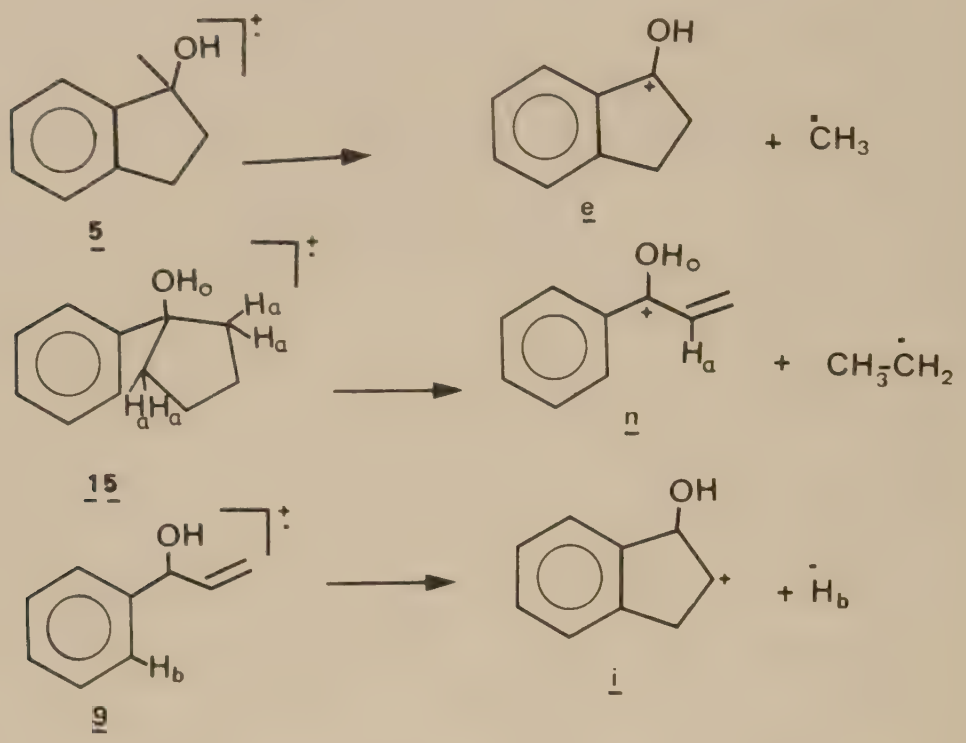


Schéma 2

2 - COMPARAISON DES SPECTRES MIKE ET CA

a/ Les spectres MIKE sont rapportés Tableau 1 . On peut constater que les mêmes ions m/z 55 $[M-C_6H_6]^+$, m/z 91 $[M-C_2H_2O]^+$, m/z 105 $[M-CO]^+$, m/z 115 $[M-H_2O]$ et m/z 132 $[M-H]^+$ se retrouvent dans tous les spectres mais que leurs intensités respectives varient sensiblement .

b/ Les valeurs de $T_{0,5}$ apparaissent constantes pour les pics m/z 55, m/z 9 et même pour m/z 115 . Par contre, des fluctuations assez fortes apparaissent pour le pic m/z 105 (tableau 2) .

Tableau 1 - Spectres MIKE des ions m/z 133 de a à n (l'ion m/z 132 dont la reproductibilité est médiocre ne figure pas dans le tableau) .

	m/z 55	91	105	115
a	5	22	65	8
b	4	54	34	8
c	35	7	23	34
d	8	36	43	13
e	7	35	46	12
f	9	28	47	16
g	10	28	49	13
h	18	28	37	17
i	15	34	34	17
j	28	16	28	28
k	8	31	46	14
l	6	26	55	13
m	31	10	32	26
n	28	18	26	28

Tableau 2 - Valeurs de $T_{0,5}$ (en eV)

	m/z 55	91	105*	115*
a	0,040	0,026	0,124	0,240
b	0,045	0,028	0,107	0,230
c	0,034	0,023	0,110	0,210
d	0,034	0,025	0,048	0,270
e	0,030	0,023	0,050	0,290
f	0,032	0,022	0,048	0,290
g	-	0,024	0,064	0,230
h	0,038	0,025	0,050	0,230
i	0,028	0,030	0,062	0,215
j	0,038	0,025	0,090	0,230
k	0,034	0,23	0,052	0,300
l	0,030	0,022	0,093	-
m	0,034	0,023	0,114	0,190
n	0,031	0,022	0,047	0,230

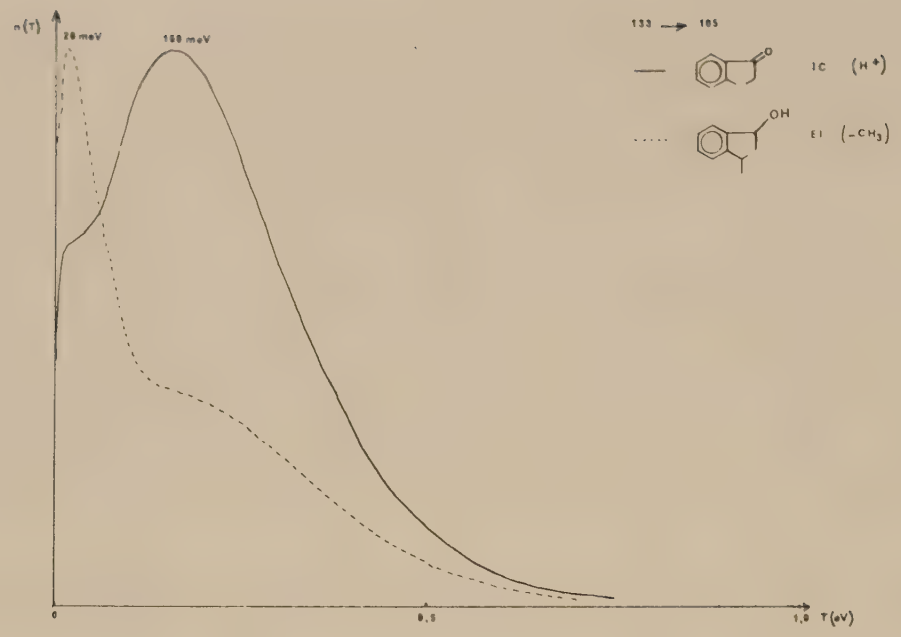
* pics composites

c/ Les courbes de distribution d'énergie cinétique T de séparation des fragments $\eta(T)$ (3) montrent que l'ion $[M-C_6H_6]^+$ est formé suivant un mécanisme unique ou largement prédominant ($T = 0,03 \pm 0,005$) ; il en est de même pour l'ion $[M-C_2H_2O]^+$ ($T_1 = 0,020 \pm 0,003$ eV, valeur la plus probable de T) . Par contre, deux mécanismes contribuent à la formation de l'ion $[M-CO]^+$ ($T_1 = 0,021 \pm 0,003$ eV, $T_2 = 0,16 \pm 0,02$ eV) . Le premier mécanisme est dominant quand l'ion m/z 133 est engendré par impact électronique ; par contre, quand cet ion est formé par protonation d'une molécule neutre, le second mécanisme est plus important (figure 1) .

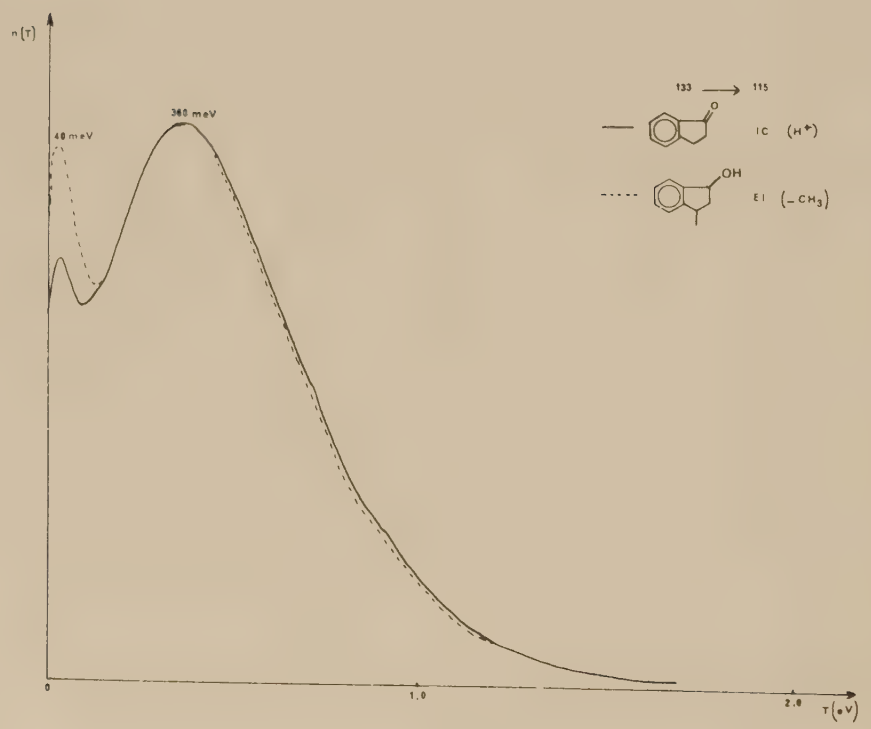
Enfin les courbes de distribution d'énergie cinétique montrent également que la perte d'eau s'effectue suivant deux mécanismes compétitifs ($T_1 = 0,026 \pm 0,004$ eV et $T_2 = 0,38 \pm 0,03$ eV) (tableau 3) .

Tableau 3 - Valeurs des maxima T_p des courbes $\eta(T)$ pour les différents ions (en eV)

	m/z 55	91	105		115	
			T_{p_1}	T_{p_2}	T_{p_1}	T_{p_2}
a	0,025	0,013	(0,03)	0,16	(0,003)	0,36
b	0,024	0,016	(0,035)	0,14	(0,03)	0,36
c	0,022	0,020	ε	0,17	0,022	0,36
d	0,014	0,016	0,020	ε	(0,025)	0,38
f	0,024	0,013	0,020	ε	0,037	0,44
g	-	0,017	0,020	ε	0,037	0,35
h	0,020	0,019	0,020	0,18	0,020	0,37
i	0,014	0,018	0,024	ε	0,021	(0,37)
m	0,023	0,018	ε	0,13	(0,025)	0,36
n	0,029	0,019	0,028	ε	0,024	0,38



(*)



(***)

Figure 1 - Courbe de distribution d'énergie cinétique T de séparation des fragments n(T)
(*) m/z 105 et (***) m/z 115 .

Tableau 4 - Spectres CA des ions m/z 133 . Les collisions sont effectuées dans la deuxième région libre de champs .

m/z	39	51	53	55	63	74	77	79	89	91	103	105	115
a	24	52	12	(25)	39	26	100	30	21	(30)	64	(41)	(30)
b	37	53	11	(11)	38	26	93	28	16	(26)	100	(104)	(50)
d	27	55	12	(40)	37	22	100	33	19	(71)	80	(141)	(52)
h	30	58	12	(73)	44	23	100	35	23	(168)	88	(376)	(147)
i	29	64	13	(64)	34	25	100	30	17	(53)	76	(103)	(52)
n	20	59	16	(155)	24	18	100	13	9	(25)	45	(79)	(43)
m	29	67	9	(79)	32	21	100	24	16	(41)	59	(88)	(63)

d/ Enfin les spectres de collisions des ions étudiés (tableau 4), s'ils sont proches, ne sont pas identiques .

En conclusion :

Dans tous les spectres MIKE étudiés, les mêmes ions fragments se retrouvent avec des abondances relatives différentes, mais avec les mêmes valeurs de T . Ces résultats indiquent que les ions $[C_9H_9O]^+$ d'origine différente, conduisent, par réarrangement, à un mélange des mêmes ions isomères dans des proportions différentes .

3 - ETUDE DES COMPOSES MARQUES

a/ La similitude des spectres des indanones protonées dont l'atome d'oxygène occupe au départ des positions différentes, nous amène à proposer l'hypothèse d'un transfert d'un groupement oxygéné .

En effet, dans le spectre de l'indanone-1 protonée a, marquée au carbone-13 en position 1, le pic m/z 105 est déplacé pour 20 % à m/z 106, ce qui témoigne de l'élimination de ^{13}CO (80 %) et de ^{12}CO (20 %) : l'isomérisation de l'indanone-1 fait donc intervenir la rupture de la liaison C_1O . De même m/z 91 est déplacé à m/z 92 pour 15 % (tableau 5) . Des déplacements plus nets peuvent être observés pour l'ion découlant de la perte d'hydrogène à partir de l'indanol-marqué au carbone treize en position 1 .

Tableau 5 - Déplacement des pics dans les composés marqués au carbone-1

Composé de départ	m/z 91	92	105	106
1 1-^{13}C	85	15	80	20
4 1-^{13}C	82	18	58	42

Tableau 6 - Déplacement des pics dans les spectres MIKE des composés deutériés (entre parenthèses : répartition statistique) .

Composé de départ	m/z de l'ion (*)	55	56	57	91	92	93	94	95	96	97	H_2O	HDO	D_2O
8a 0-d_1	134	78	22	-	33 (33)	67 (67)	-	-	-	-	-	71	29	-
8b 1-d_1	134	60	40	-	40 (33)	60 (67)	-	-	-	-	-	79	21	-
8c 2,2-d_2	136	10	30	60	7 (7)	58 (53)	37 (40)	-	-	-	-	-	-	-
8d 0,2,2-d_2	137	5	21	74	16 (20)	64 (60)	20 (20)	-	-	-	-	48	42	8
9a 0-d_1	134	85	15	-	(**) (33)	- (67)	-	-	-	-	-	68	32	-
9b 1-d_1	134	51	49	-	25	75	-	-	-	-	-	82	18	-
9c 3,3-d_2	135	5	21	73	9 (7)	42 (53)	49 (40)	-	-	-	-	76	24	-
9d ϕ-d_5	137	80	15	5	-	-	-	28 (33)	72 (67)	-	-	50	40	10
9e 0,1-d_1	135	41	52	7	(**)	-	-	-	-	-	-	61	39	-
9f 0,3,3-d_3	136	2	21	77	(**)	-	-	-	-	-	-	47	47	6
9g 0,ϕ-d_5	138	67	24	9	-	-	-	13	45	42	-	-	66	33
10a 0-d_1	134	92	8	-	26 (33)	74 (67)	-	-	-	-	-	70	30	-
10b 2,2,5,5-d_4	134	4	96	-	26 (33)	74 (67)	-	-	-	-	-	96	4	-
10c ϕ-d_5	138	98	2	-	-	-	-	10 (7)	58 (53)	32 (40)	-	15	50	35
10d 2,2,5,5,0-d_5	135	5	95	-	4 (7)	50 (53)	46 (40)	-	-	-	-	69	31	-
10e ϕ,0-d_6	139	-	-	-	-	-	-	2	22 (20)	58 (60)	18 (20)	-	18	82

(*) voir texte sur le mode de formation de l'ion

(**) dans les dérivés 0-d, le pic $[M-H]^+$ qui conduit à l'ion m/z 91 peut se confondre avec l'ion $[M]^+$ non 0-d qui donne un pic intense m/z 92 . Pour ce pic les mesures sont entachées d'erreur .

b/ Les composés deutériés confirment l'existence de processus d'isomérisatio les échanges d'hydrogène sont importants, parfois statistiques (tableau 6) .

L'ion m/z 55 se forme avec une grande sélectivité (élimination de l'hydro gène hydroxylique) à partir de l'ion "ouvert" n (15) . Par contre, il est précédé d'échanges plus importants dans les autres composés deutériés . Il semble donc que la forme n soit un précurseur de cet ion .

De même, les composés marqués de 15 montrent que l'élimination d'eau s'effectue sur la forme n avec élimination d'un hydrogène du noyau et de l'hydrogène hydroxylique (15e) avec échange préalable entre l'hydrogène hydroxylique et les hydrogènes (en position ortho) du noyau aromatique .

Enfin, dans tous les cas, la formation de l'ion m/z 91 s'accompagne d'un échange statistique des hydrogènes . Dans cet échange, les quatre hydrogène de la chaîne et deux hydrogènes du cycle sont impliqués dans l'ion "ouvert" n . Les cinq hydrogènes de la chaîne et un hydrogène du cycle participent à l'échang dans l'ion "fermé" i (9 donne i en éliminant un hydrogène aromatique) .

La comparaison des échanges dans les ions totalement deutériés sur le noyau 9g (m/z 138) et 15e (m/z 139) témoignent du rôle particulier des hydrogènes en position ortho lors des échanges .

Les composés marqués au carbone treize et au deutérium permettent donc de conclure à la pluralité des modes de transposition et parfois de préciser l'origine de certains ions .

C H A P I T R E I I

ETUDE DES IONS $[M-Cl]^+$ PROVENANT DE LA FRAGMENTATION DES CHLORURES D'ACIDE PHENYLES

Afin d'engendrer les ions d'une manière univoque les chlorures d'acide 16 à 22 ont été étudiés ainsi que la cétone bromée 23 (schéma 3) .

On peut en effet supposer que la perte de l'atome d'halogène s'effectue avec rupture simple et conservation de la géométrie . L'étude des mêmes composés par ionisation chimique est en cours afin de confirmer cette hypothèse .

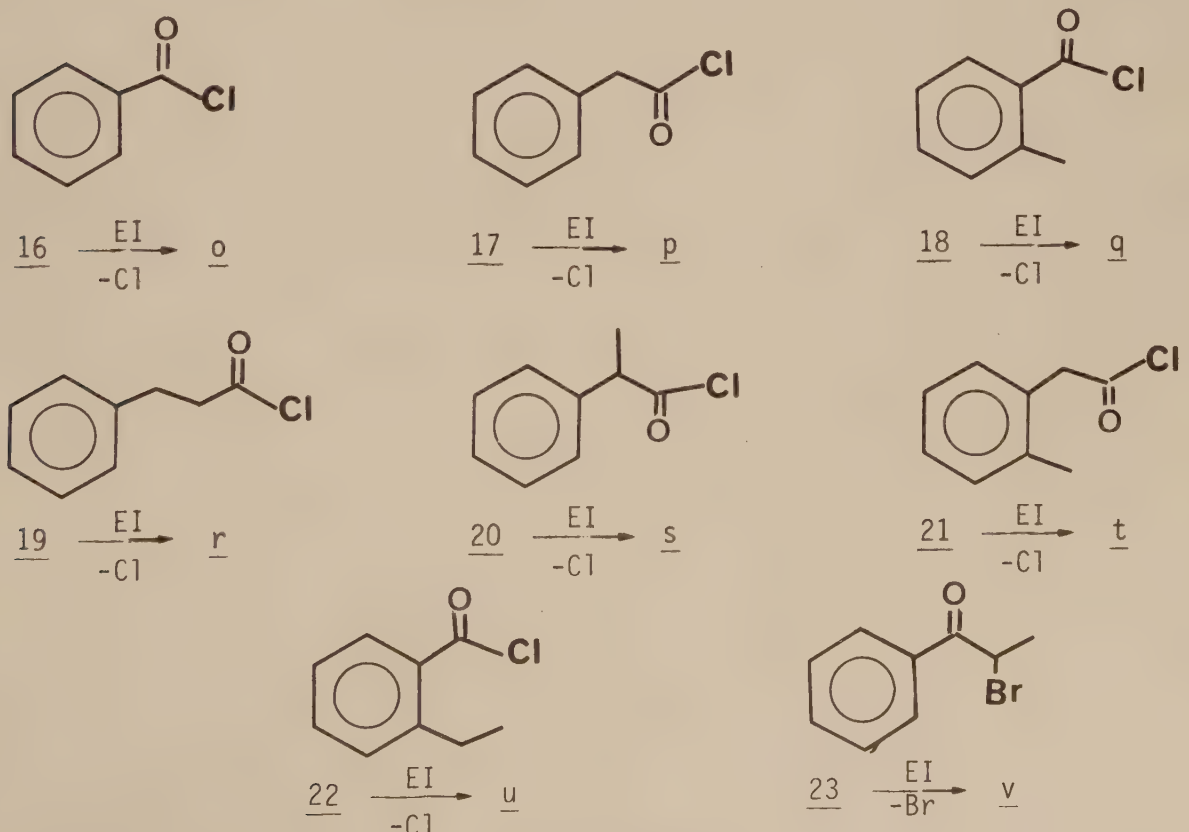


Schéma 3

1 - DONNEES EXPERIMENTALES

a/ On peut constater (tableau 7) que la seule fragmentation des ions o, p et q est la perte de carbonyle . Par contre, si cette fragmentation reste dominante lors de la rupture des ions r à v de masse 133, elle n'est souvent pas la seule : il y a isomérisation .

b/ Les courbes $\eta(T)$ indiquent que les ions o, p, q, r, s et t conduisent à un pic $[M-CO]^+$ non composite . Les pics correspondant à la rupture de u et v sont composites, la composante fine étant majoritaire .

c/ Les valeurs de $T_{0,5}$ et de T_p varient considérablement suivant le type de rupture :

- les ions o, q et les composantes majoritaires des ions u et v correspondent à une faible valeur de T,
- les ions r, s et t donnent au contraire une valeur élevée de T,
- l'ion p conduit à une valeur intermédiaire .

Tableau 7 - Spectres MIKE des ions m/z 133 issus des composés 16 à 23 et valeurs de $T_{0,5}$ et de T_p de l'ion m/z 105

	105 $T_{0,5}$	105 T_p	m/z 55	77	91	105	115
16 → o	0,027	0,019	-	100	-	-	-
17 → p	0,70	-	-	-	100	-	-
18 → q	0,31	0,019	-	-	100	-	-
19 → r	0,150	0,17	-	-	5	95	-
20 → s	0,160	0,16	4	-	9	79	8
21 → t	0,135	0,135	4	-	7	78	11
22 → u	0,047	0,020	7	-	25	57	11
23 → v	0,059	0,028	12	-	31	43	15

2 - INTERPRETATION

Les ions o, q et u par perte de CO donnent un ion phénylé dont le ΔH_f est très élevé ($\simeq$ 270 kcal.mole^{-1}) (4) . L'énergie retour est faible et donc T également .

L'ion p conduit à l'ion benzyle (4) déjà plus favorable (213 kcal.mole^{-1}). Cet ion benzyle est stabilisé par la présence d'un méthyle en ortho (5) . Son $\Delta H_f \simeq$ 202 kcal.mole^{-1} contribue à accroître la valeur de T dans l'ion q .

L'ion $[C_6H_5\overset{+}{C}H\text{-}CH_3]$ (ΔH_f = 200 kcal.mole^{-1} (6)) est plus stable encore . Il se forme, soit par rupture simple du carbonyle pour l'ion s, soit par transfert concerté pour l'ion r : la valeur de T est alors particulièrement élevée (schéma 4) :

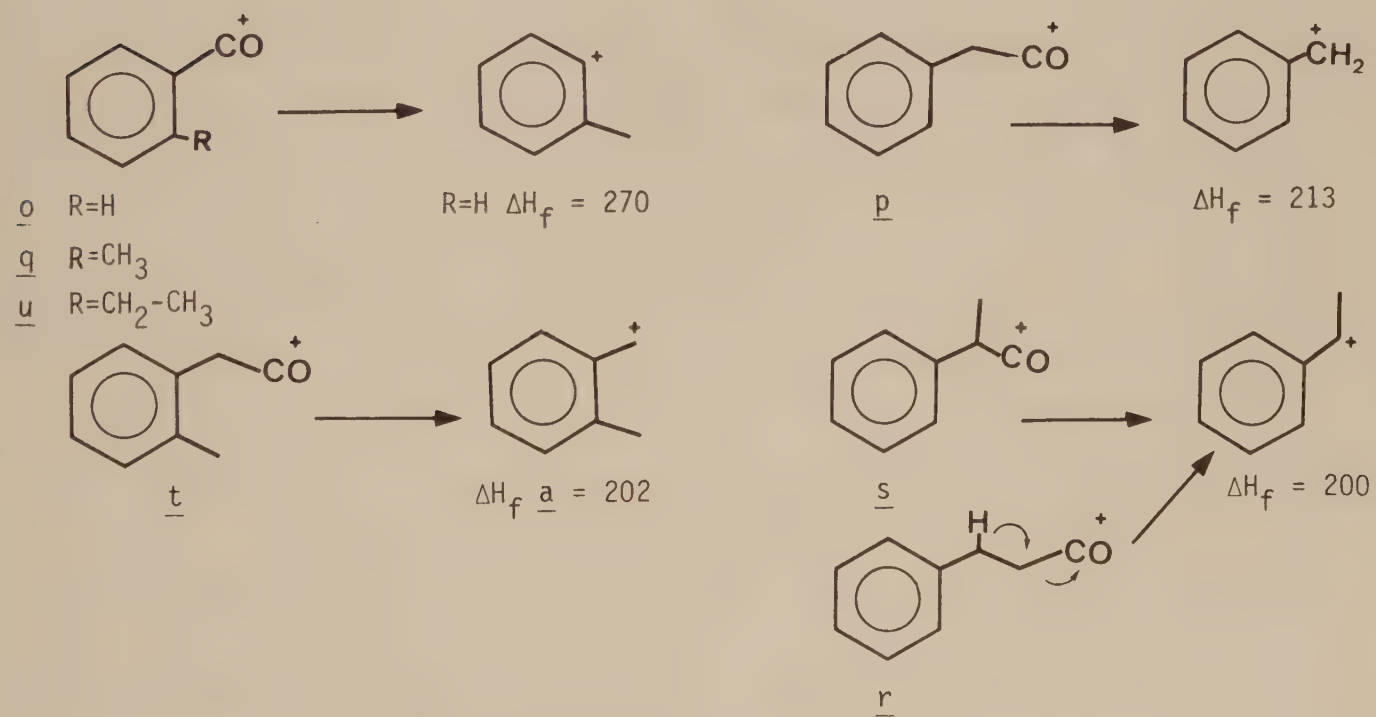


Schéma 4

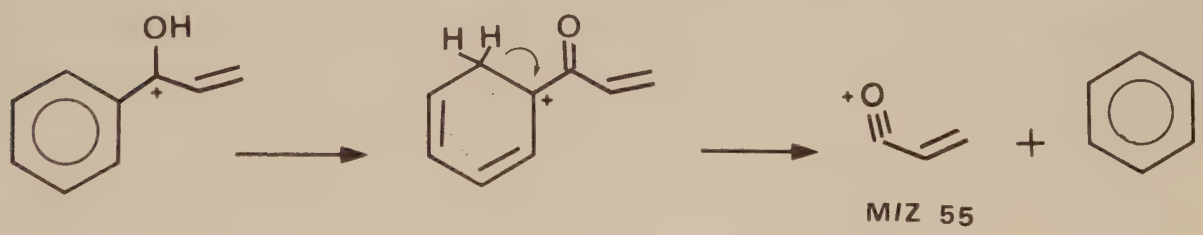
C H A P I T R E I I I

PROPOSITIONS DE MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE RUPTURE

L'ensemble des données expérimentales conduit à proposer un schéma de fragmentation complexe incluant plusieurs modes d'isomérisation .

1 - REACTIONS DE RUPTURE

a/ La formation du pic m/z 55 s'effectue sans échange à partir des formes ouvertes du type n . Le mécanisme représenté schéma 5 est donc proposé :

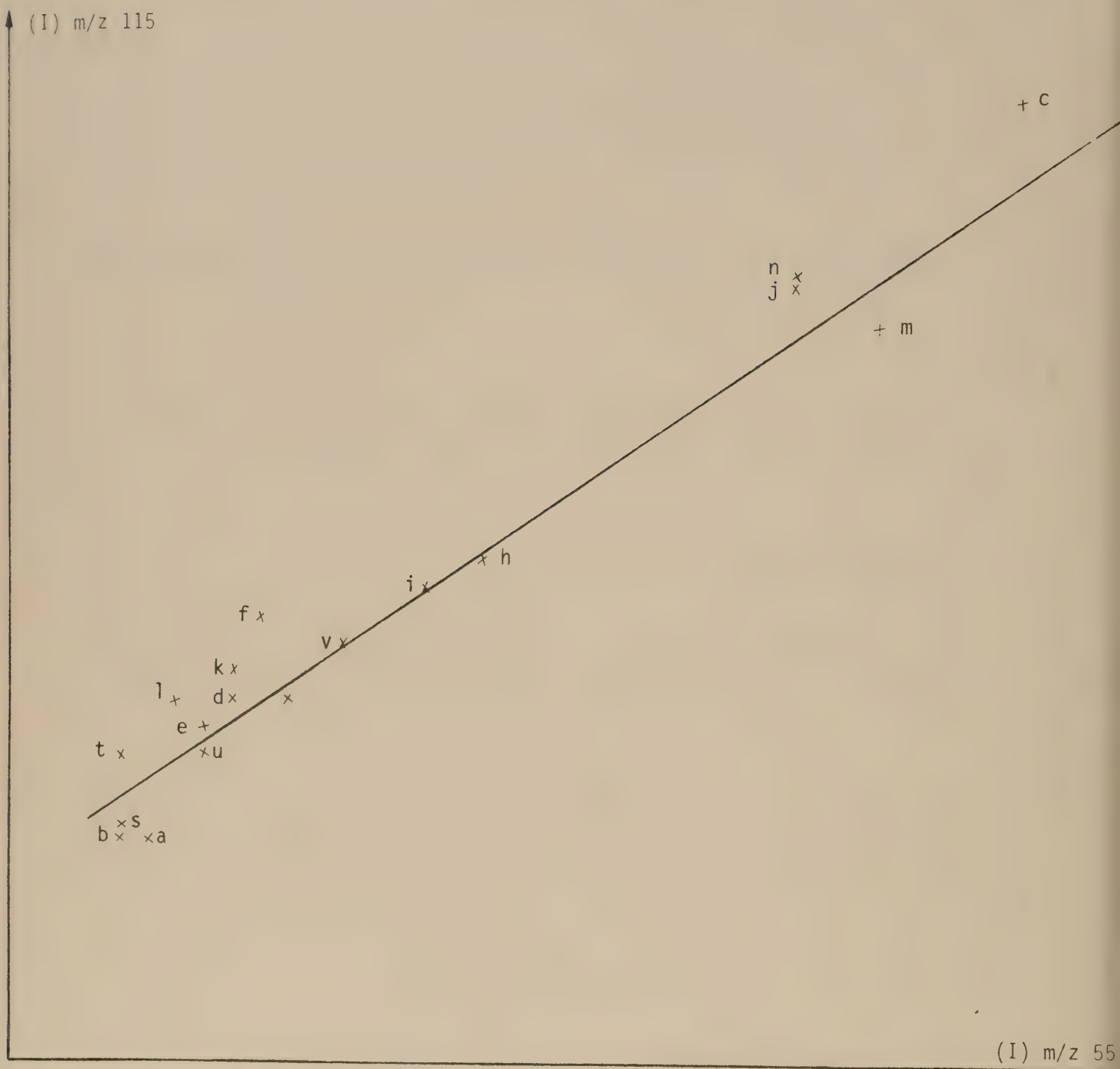


S c h é m a 5

On peut observer que le pic m/z 55 est particulièrement intense pour les ions n mais également pour les formes ouvertes du type c .

D'une manière générale, la figure 2 montre une relation linéaire entre l'intensité des pics m/z 55 et m/z 115, ces deux pics étant intenses dans les ions ouverts . Il semble donc que ces deux ions proviennent de ces mêmes formes ouvertes qui s'isomérisent rapidement entre elles c ⇄ n .

F i g u r e 2 - Corrélation entre les intensités des pics m/z 55 et m/z 115



b/ La perte d'eau provient donc, soit de la forme c, soit de la forme n. Par ailleurs, les spectres MIKE et CA de l'ion m/z 115 métastable sélectionné par le champ magnétique sont identiques à ceux de l'ion $[M-H]^+$ provenant de l'indène, ce qui est en accord avec une structure indénique de l'état final .

Enfin, d'après le tableau 6, la réaction, si elle n'est pas spécifique pour les dérivés deutériés de h et i du fait d'échanges préalables, l'est hautement pour l'ion n : il y a élimination d'un hydrogène du noyau et de l'hydrogène hydroxylique .

Le mécanisme proposé schéma 6 est donc identique à celui montré lors de l'étude du phényl-3 propanal protoné (7) :

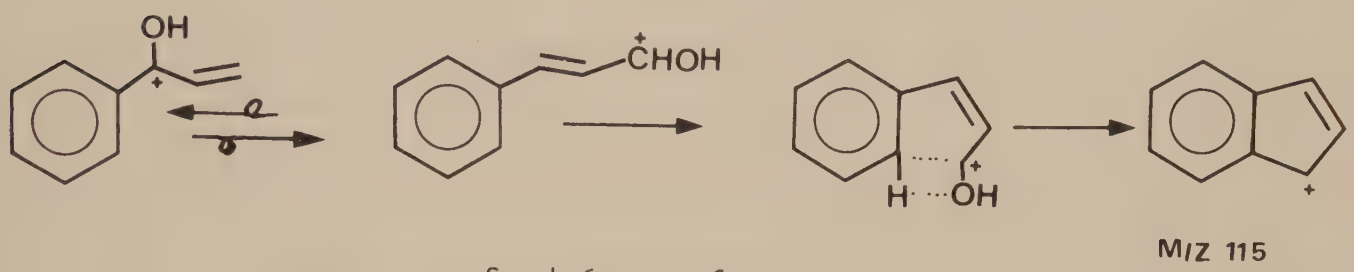


Schéma 6

c/ La perte de CO s'effectue au moins par deux mécanismes . Les ions précurseurs (chapitre II) sont ceux pour lesquels le groupe CO est préformé et dont le spectre présente un pic m/z 105 beaucoup plus intense . La composante large découle de l'isomérisation des ions initiaux en formes r ou t . On peut en effet constater la similitude des valeurs de T_{p_2} pour les ions a à n avec les valeurs de T_p pour les ions r, s et t (tableaux 3 et 7) .

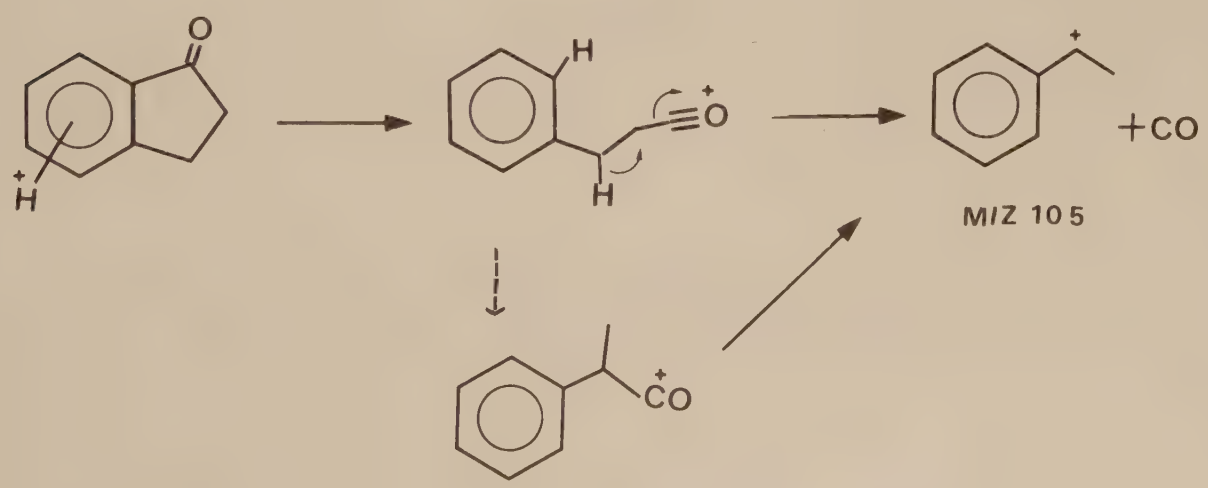
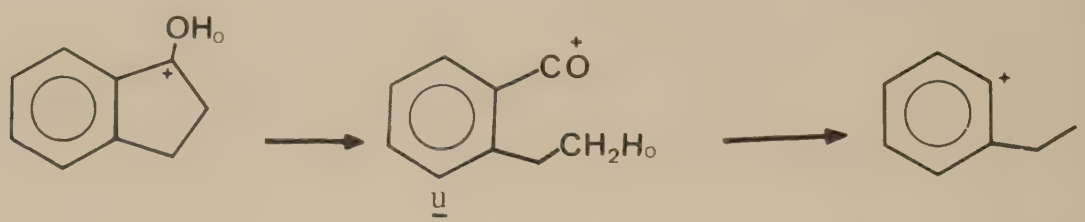


Schéma 7

La composante fine correspond à la formation d'un ion du type u pour lequel le carbonyle est directement branché sur le noyau (schéma 8) :



u

Schéma 8

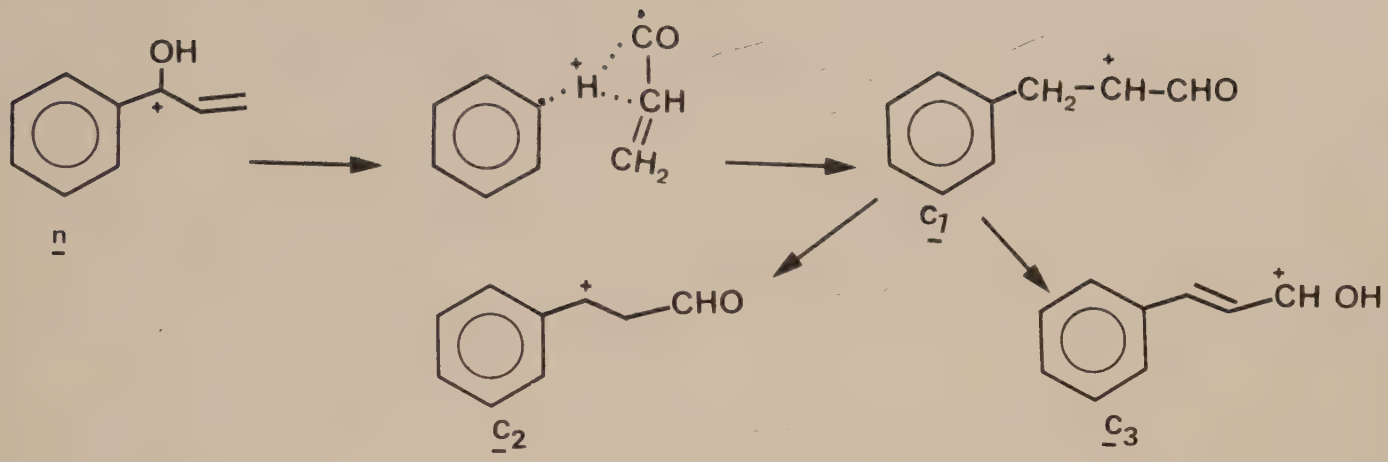
d/ Le mode de formation de l'ion m/z 91 est beaucoup plus difficile à préciser dans la mesure :

- où aucune forme pour laquelle cet ion est dominant n'a pu être mise en évidence,
- où l'échange des hydrogènes avant formation de cet ion est statistique dans les divers cas étudiés (tableau 6) . Le marquage au carbone treize de l'indanone-2 sera nécessaire pour déterminer l'origine de ce pic .

2 - REACTIONS D'ISOMERISATION

La similitude des spectres, les échanges d'hydrogène, les dérivés marqués au carbone treize montrent que les réactions d'isomérisation sont nombreuses et de vitesse différente .

a/ La figure 2 suggère une isomérisation des formes de type c et de la forme n . Cette réaction est rapide . Le schéma 9 donne le mécanisme propose .



n C_1 C_2 C_3

Schéma 9

b/ Les composés marqués au carbone treize montrent qu'il y a élimination de ^{13}CO mais également de CO . Il y a donc nécessairement rupture de la liaison C_1-O et transfert de groupe hydroxyle . Le mécanisme le plus plausible (schéma 10) est similaire à celui montré pour les cétones protonées linéaires (8) (9) . Les rapports des pics $\frac{[M-{}^{*}CO]^+}{[M-CO]+}$ montrent que ce processus global est lent (tableau 5) .

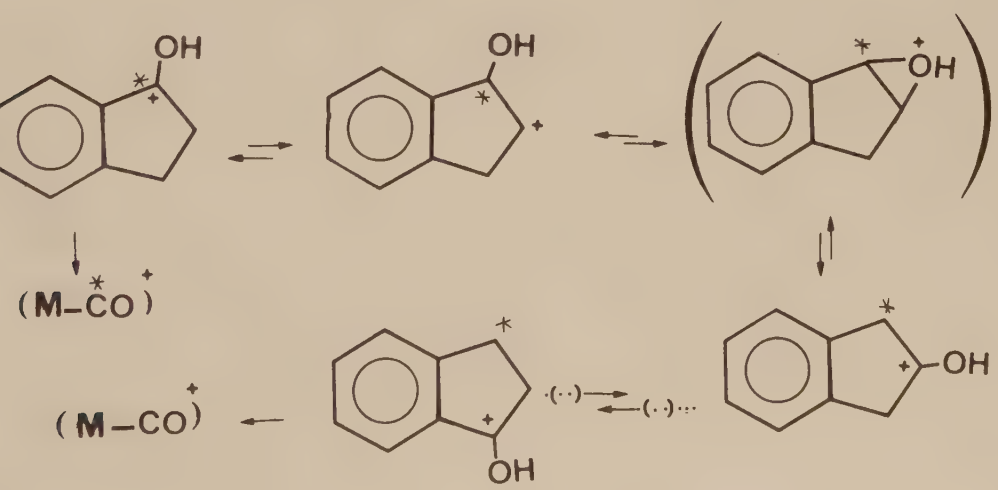


Schéma 10

c/ Le mécanisme indiqué schéma 10 interprète aussi les échanges d'hydrogènes observés . L'isomérisation $C_1 \leftrightarrows C_2$ conduit au même résultat . De même les isomérisations $C_1 \leftrightarrows C_2$ ou $\underline{n} \leftrightarrows \underline{v}$ favorisent la participation de l'hydrogène hydroxylique aux échanges .

Enfin, l'isomérisation entre formes protonées sur le noyau et sur la chaîne est, a priori, susceptible d'expliquer les échanges des hydrogènes benzyliques .

Toutefois, les grandes différences dans les intensités respectives des composantes du pic $[M-CO]^+$ dans les ions $\underline{a}$ et $\underline{e}$ par exemple, montrent que ce type d'échange est lent . De plus, une telle interprétation n'explique pas le rôle particulier des hydrogènes en position ortho .

Par contre, un mécanisme rapide d'ouverture et de fermeture de cycle - suivant la séquence α ou la séquence β du schéma 11 - conduisant à l'échange d'un hydrogène aromatique dans l'ion $\underline{i}$ et de deux dans l'ion $\underline{n}$ (tableau 6) est en accord avec les résultats observés .

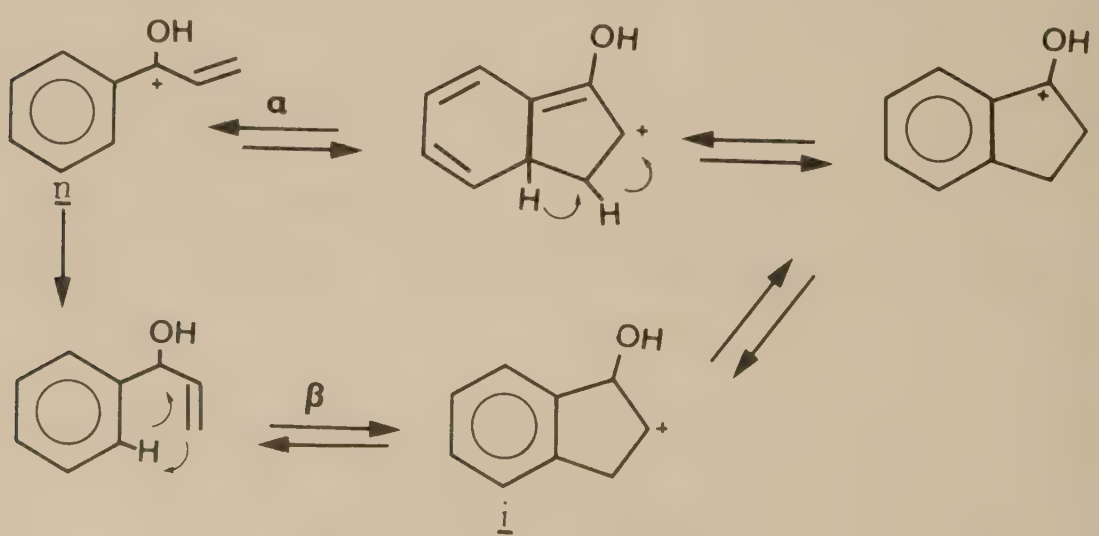


Schéma 11

B I B L I O G R A P H I E

1 H. E. AUDIER et C. MOUSTAPHA

Nouveau Journal de Chimie, 6, 101 (1982)

2 J. P. DENHEZ, M. CORVAL, P. DIZABO

Org. Mass Spectrom., 16, 251 (1981)

3 J. L. HOLMES et A. D. OSBORNE

Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 23, 189(1977)

4 H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEINER et J. T. HERRON

J. of Phys. and Chem., reference data 6 (1977) supplément N° 1

5 D. H. AUE, M. T. BOWERS, dans "Gas Phase Chemistry", chapitre 9,

Academic Press, New York (1979)

6 A. G. HARRISON, P. KEBARLE et F. P. LOSSING

J. Amer. Chem. Soc., 83, 777 (1961)

7 J. W. DALLINGA, N. M. M. NIBBERING et G. J. LOUTER

Org. Mass Spectrom., 16, 183 (1981)

8 H. E. AUDIER, A. MILLIET et J. C. TABET

Helv. Chim. Acta, 63, 344 (1980)

9 H. E. AUDIER, R. FLAMMANG, A. MAQUESTIAU et A. MILLIET

Nouveau Journal de Chimie, 4, 531 (1980)

C O N C L U S I O N

Ce travail constitue une première tentative de synthèse quant au comportement des ions $[C_6H_5\text{-}C_nH_{2n-1}O]^{+\cdot}$. Il se poursuit actuellement dans trois directions complémentaires :

- élargissement du champ des données expérimentales par l'étude d'autres isomères (chromane, isochromane, vinylphénol, etc...) et surtout par la préparation des dérivés marqués (au deutérium ou au carbone treize) nécessaires
- détermination de la structure des ions formés . Ce travail, commencé avec l'étude de l'ion m/z 133, nécessitera l'utilisation d'un appareil à trois champ notamment pour préciser la nature des ions m/z 105 formés en deuxième région libre de champ dans les composés non marqués ou marqués,
- amélioration des données thermodynamiques, ce qui suppose tout d'abord la mesure des énergies d'apparition des ions métastables et non celle des ions sources qui comportent une plus grande marge d'erreur .

Cela rend également nécessaire les calculs des énergies de transfert, calculs qui, pour l'instant, demeurent problématiques du fait du coût lié à la taille des molécules (tout particulièrement l'existence du noyau aromatique) . D'ores et déjà il permet de mettre en évidence un certain nombre de processus qui apparaissent généralisables :

- les cétones phénylées $[C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_nH_{2n+1}]^{+\cdot}$ conduisent essentiellement à la rupture de McLAFFERTY : les énergies d'isomérisation en alcools éthyléniques sont supérieures à l'énergie critique de cette rupture . Le phénomène inverse est observé dans les séries méthyl-cétones à longue chaîne .
- les alcools éthyléniques phénylés s'isomérisent par transfert d'hydrogènes de groupes alcoylés mais également de groupes phénylés .

- les composés cycliques - du type tétralols ou indanols - s'ouvrent, soit avec transfert de l'hydrogène hydroxylique, soit de l'hydrogène benzylique .
- les phényl-1 et méthyl-1 cyclohexanols se réarrangent en dérivés cyclopentaniques suivant un mode dont le caractère général a été montré .

C I N Q U I E M E P A R T I E

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres infra-rouges ont été déterminés sur un appareil PERKIN-ELMER 257 .
- Les spectres R.M.N. ^{1}H ont été enregistrés à l'aide d'un appareil VARIAN T.60 (à 60 MHz) .

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm à partir du tétraméthylsylane (TMS = 0) ; les abréviations suivantes ont été utilisées :

s = singulet

d = doublet

t = triplet

q = quadruplet

m = multiplet

- Les mesures en spectrométrie de masse ont été réalisées sur des appareils VG ZAB.2F et VARIAN Atlas CH.5 .

1 - M E S U R E S

a) Potentiels d'ionisation et d'apparition

Les valeurs des énergies d'apparition et d'ionisation utilisées pour ce travail sont, soit tirées des tables et des travaux publiés, soit déterminées sur le spectromètre de masse à simple focalisation VARIAN CH.5 .

Le principe de la méthode est en fait un repérage, après étalonnage de l'échelle d'énergie par rapport à un composé de référence ; c'est la courbe d'ionisation semi-logarithmique de l'eau qui a été utilisée .

b) Ions métastables

Les spectres des ions métastables et les mesures concernant ces ions ont été effectués sur un spectromètre de masse VG.ZAB.2F .

Spectromètre de masse VG ZAB.2F

Cet appareil a une double caractéristique : il est à géométrie inversée et à haute résolution (Figure 2) . L'analyseur magnétique est construit avec un rayon de courbe important (R = 30 cm) ; un tel rayon permet :

- une résolution élevée (5 000)
- de disposer d'un espace de glissement important .

Le VG.ZAB.2F est équipé par des nombreux dispositifs destinés à accroître les possibilités de la spectrométrie de masse :

1 - source d'ionisation multiple EI/CI ou EI/FI/FD

2 - cellule à gaz permettant d'obtenir des spectres CA

3 - systèmes V/B/E variable pour l'obtention des spectres MIKE ; les balayages $B/E = C^{te}$ et $B^2/E = C^{te}$, la géométrie (dite "inversée") de ce spectromètre est telle que le faisceau d'ions traverse successivement les secteurs magnétique et électrostatique, la transition métastable $m_1^{+\cdot} \rightarrow m_2^+ + (m_1 - m_2)$ est étudiée de la façon suivante (technique MIKE) :

1°/ le courant d'aimant est ajusté de façon à transmettre les ions m_1^+

2°/ le balayage du spectre est obtenu en faisant varier la différence de potentiel imposée entre les plaques de l'analyseur électrostatique .

c) L'énergie cinétique T et la distribution ηT

Les fragments $(A)^+$ et $N^\cdot$ provenant de la décomposition $M^{+\cdot} \rightarrow A^+ + N^\cdot$ possèdent une énergie cinétique T qui peut être donnée par l'expression :

$$T_{0,5} = \frac{[m(M)]^2}{16.m(A)^+ . m(N^\cdot)} \times \frac{(\Delta V)^2}{V}$$

où : $\Delta V = \left(\frac{L(A) - F\overset{\ast}{.}p}{21,5}\right)$, $F\overset{\ast}{.}p = \frac{L(F.p) \times m(A)^+}{m(M)}$

V = faisceau principal (eV)

L(A) = largeur du pic métastable à mi-hauteur en m.m.

L(F.p) = largeur du faisceau principal à mi-hauteur .

Le profil d'un pic métastable est corrigé par déconvolution du pic associé à l'ion précurseur de la transition de façon à retrancher la contribution d'origine thermique .

Les courbes de distribution d'énergie cinétique ηT de séparation des fragments sont construites à partir d'un échantillonnage de la surface limitée par le pic métastable et la ligne de base .

A chaque distance L (Figure 3) correspond une valeur T_i, un exemple de fonction ηT obtenu par ce procédé est reproduit sur la Figure 1 .

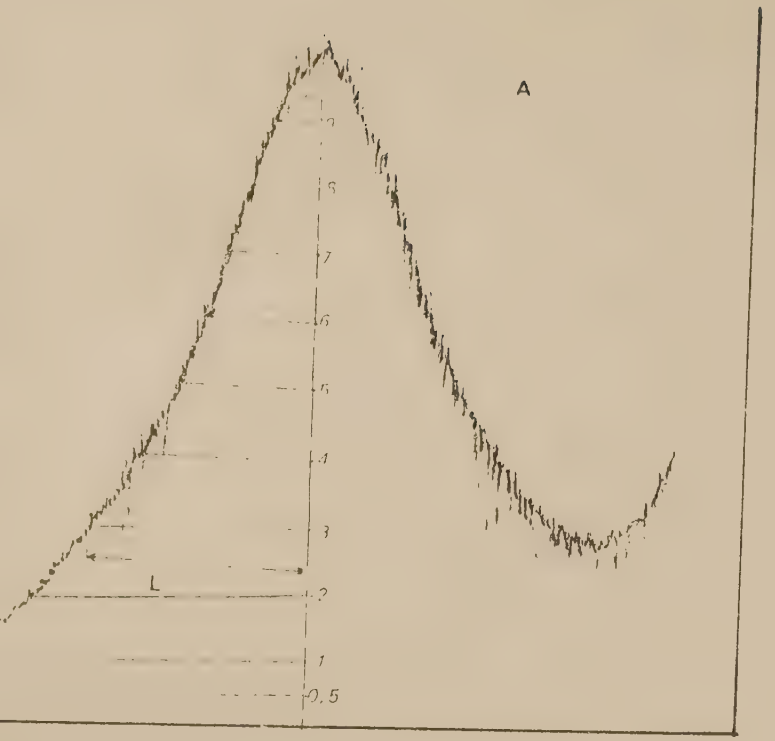


Figure 3

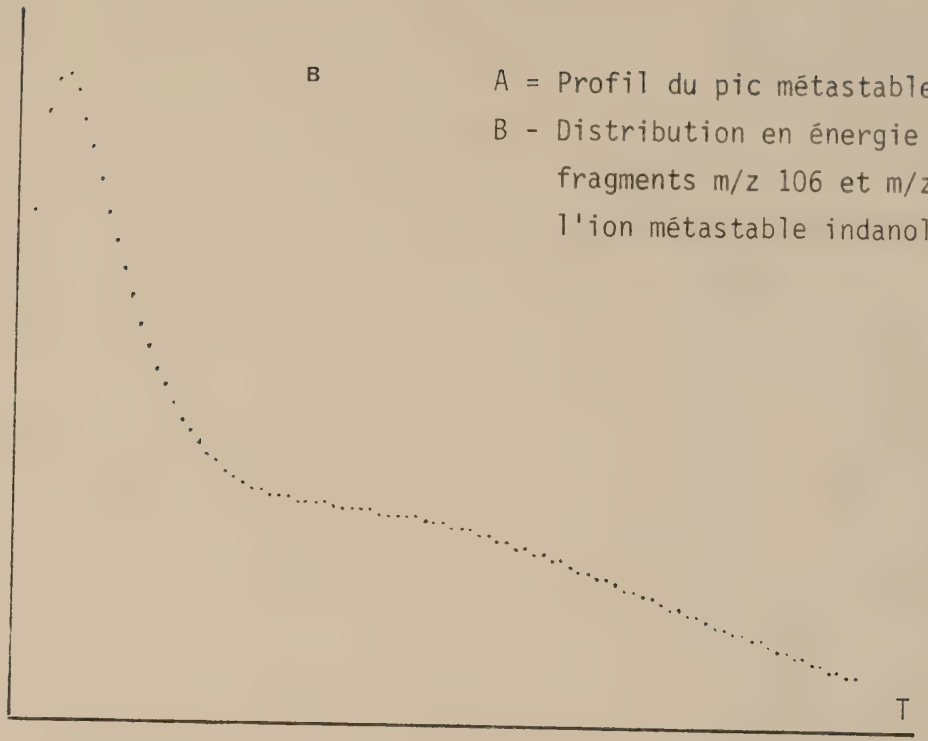


Figure 1

A = Profil du pic métastable de l'ion m/z 106 .

B - Distribution en énergie de translation des fragments m/z 106 et m/z 28 provenant de l'ion métastable indanol-1 .

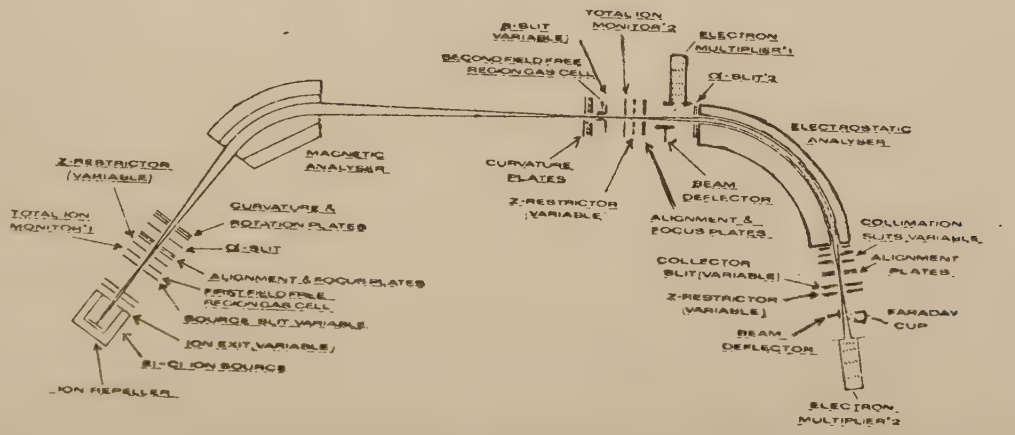


Figure 2

Schéma du spectromètre de masse VG ZAB. 2F

2 - PREPARATION DES DIFFERENTS COMPOSES

2 . 1 Phényl-1 et méthyl-1 cyclanols

Ces composés sont préparés par l'action des réactifs de GRIGNARD sur les cétones correspondantes . Les solutions de GRIGNARD sont préparées par la méthode habituelle (1), la température étant maintenue au voisinage de 0°C . On ajoute, goutte à goutte, la cétone diluée dans l'éther . On agite le mélange réactionnel à température ambiante pendant 6 h . Après avoir hydrolysé le mélange par une solution aqueuse froide de chlorure d'ammonium, on extrait à l'éther . La phase éthérée est séchée, puis le solvant est éliminé . Le résidu est purifié sur une colonne de gel de silice (éluant : pentane/éther) . Les produits obtenus ont été caractérisés par leurs spectres R.M.N. ^1H, I.R. et S.M. .

L'application de cette méthode nous a permis de préparer les composés phényl-1 cyclanols et méthyl-1 cyclanols .

Les données spectrales du phényl-1 cyclohexanol sont présentées ici comme exemple .

— Phényl-1 cyclohexanol (rendement 90 % par rapport à la cyclohexanone utilisée) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{OH} (3620, 3650) ; ν_{CH} (Ar.) (3030, 1800-1920, 700) .

R.M.N. ^1H δ ppm : de 1,9 à 2,5 (11H, m, cycle, OH) ; 7,4-7,8 (5H, m, phényl) .

2 . 2 Phényl-1, alkyl-2 cyclobutanols

Les phényl-1, méthyl-2 cyclobutanol et phényl-1, éthyl-2 cyclobutanol sont préparés par une réaction photochimique intramoléculaire des phényl-1 cétones correspondantes . Le carbonyle à l'état excité peut capturer intramoléculairement un hydrogène en position γ (2) (3) conduisant ainsi aux deux types de réactions :

- réaction de cyclisation
- réaction d'élimination .

R.M.N. ^1H δ ppm : 0,9 (3H, t, méthyl) ; 3,8-4 (2H, m, CHOH) ; 5-6,15 (2H, m, oléfiniques) ; 7,6 (5H, s, phényl) .

b) phényl-1, butène-2 ol-1 (rendement : 80 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{OH} (3620, 3650) ; $\nu_{C=O}$ (1630) ; ν_{CH} (3090) .

R.M.N. ^1H δ ppm : 2,2 (3H, d, méthyl) ; 3,8-4 (2H, m, CHOH) ; 5-6,13 (2H, m, oléfiniques) ; 7,6 (5H, s, phényl) .

c) phényl-1, hexèn-3 ol-1 (rendement : 90 %) .

d) phényl-1, hexèn-5 ol-1 (rendement : 90 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ (1630) ; ν_{CH} (3090 ; ν_{OH} (3620, 3650) .

R.M.N. ^1H δ ppm : 2-2,5 (6H, m, aliphatiques) ; 3,8-4 (-CHOH, m) ; 5-6,13 (3H oléfiniques) ; 7,6 (5H, s, phényl) .

e) phényl-1 propène-2 ol

Ce composé et les dérivés marqués correspondants sont préparés suivant les méthodes utilisées par J. P. DENHEZ (5) .

4 - METHODE GENERALE DE SYNTHESE DES PHENYL-1, ALKYL-2 CETONES

Les ions énoliques sont générés dans la source par fragmentation des cétones du type ϕ-CO-CHR_1R_2 ou R_1 = (C_4H_9,C_5H_{11},C_6H_{13}) et R_2 = (C_3H_7,C_4H_9, C_5H_{11}) Ces cétones ont été synthétisées en plusieurs étapes suivant la méthode générale ci-dessous .

a) Préparation des aldéhydes α-β insaturés du type ($R_2CH = CH_{R_1}-CHO$) (6)

0,1 mole d'aldéhyde (RCH_2-CHO) se condense avec elle-même en présence de 10 ml de NaOH 10 % à 40°C conduisant à l'aldol qui de déshydrate par chauffage en milieu acide (solution de HCl) pour donner un aldéhyde α-β insaturé .

Les composés ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur une colonne de silice . Les rendements sont de 50 à 80 % par rapport à l'aldéhyde utilisé .

b) Saturation de la double liaison (7)

Une solution (2 g) de l'aldéhyde précédent dans l'éthanol est agitée sous atmosphère d'hydrogène, à pression ordinaire, en présence de palladium sur charbon actif à 10 % (0,020 g) pendant une nuit à température ambiante . Après traitement habituel, on obtient un aldéhyde du type (R_2CH_2-CHR_1-CHO) . Rendement : 90-95 % .

c) Action d'un organo-magnésien sur l'aldéhyde

A une solution de GRIGNARD (ϕ-Mg-Br) préparée par la méthode habituelle, on ajoute une solution de 0,01 mole de l'aldéhyde précédent dans 6 ml d'éther sec . Après 5 h d'agitation, une solution saturée de NH_4Cl est ajoutée avec précaution au mélange réactionnel . On dilue avec l'éther, le traitement habituel fournit une huile qui est chromatographiée sur colonne de silice (hexane/éther : 4/1) . On obtient ainsi les alcools phénylés de type : ϕ-CHOH-CHR_1-CH_2R_2 (rendement : 80-90 %) .

d) Préparation des cétones

Une solution de l'alcool précédent dans 15 ml de CH_2Cl_2 distillé est traitée par le chlorochromate de pyridine pendant 2 h . Le mélange est filtré sur célite . Après traitement habituel et chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/éther : 3/1), on obtient les phényl-1, alkyl-2 cétones (rendement : 90-95 %) .

Par cette méthode les produits suivants ont été préparés :

— Ethyl-2 hexanophénone

Les réactifs sont le butanal et le bromobenzène . Le rendement est de 80 % par rapport au butanal utilisé .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1695) .

R.M.N. ^1H δ ppm : 0,85-0,95 (6H, t) ; 1-1,5 (8H, m) ; 2-2,2 (1H, m) ; 7,5-7,8 (5H, m, phényl) .

Les composés intermédiaires sont :

— Ethyl-2 hexène-2 al (rendement : 90 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1675) ; $\nu_{C=C}$ (1605) ; $\nu_{C=H}$ (3020) .

R.M.N. ^1H δ ppm : 0,85-0,95 (6H, t) ; 1-1,4 (6H, m) ; 5-5,4 (1H, t, oléfinique) ; 9 (CHO, s) .

— Ethyl-2 hexanal (rendement : 95 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1720) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 0,95-0,95 (6H, t) ; 1-1,4 (8H, m) ; 1,8 (1H, m) ; 9,5 (CHO, s) .

— Phényl-1, éthyl-2 hexanol-1 (rendement : 80 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{OH} (3640, 3560) ; ν_H (Ar) (3030, 700) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 3,6-3,8 (CHOH, d) ; 7,5 (5H, s, phényl) .

— Propyl-2 heptanophénone

Les réactifs sont le pentanal (ALDRICH) et le bromobenzène (ALDRICH) . Le rendement est de 90 % par rapport au pentanal utilisé .

De la même façon nous avons préparé la propyl-3 heptanone-2 qui a conduit à l'énol (CH_3-C(OH)=) .

5 - METHYL-3 INDANOL-1

Ce composé a été préparé à partir de l'acide C_6H_5-$CH(CH_3)$-CH_2-CO_2H selon la méthode décrite par J. P. DENHEZ (5) .

6 - METHYL-2 INDANOL-1

Ce composé est préparé par l'alkylation de l'indanone-1 selon les étapes suivantes :

— N-pyrrolidino-1 indène

Une solution de 8,4 g de l'indanone et de 7 g de pyrrolidine dans 300 ml de benzène anhydre est chauffée à reflux pendant 4 h dans un ballon équipé d'un appareil Dean-Stark ; le benzène est évaporé sous pression réduite ainsi que l'excès de pyrrolidine . Le résidu distillé conduit à 12 g d'énamine (rendement : 80 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=CH}$ (3025) ; $\nu_{C=C}$ (1645) .

— Méthyl-2 indanone-1

A une solution de 12 g d'énamine dans 100 ml d'acétonitrile est ajouté 0,2 mole de bromure de méthyle . Le mélange est porté à reflux sous azote durant la nuit . L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite, le résidu dilué dans 60 ml d'eau est chauffé au bain-marie pendant 20 min. . Après les opérations habituelles (extraction, évaporation du solvant, etc...) le produit brut est chromatographié sur une colonne de silice (pentane/éther : 3/1) pour donner le méthyl-2 indanone-1 (rendement : 70 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1735) .

R.M.N. ^1H δ ppm : 0,94-0,96 (3H, d) ; 2,5-2,7 (2H, d) ; 3,8-3,9 (1H, m) ; 7,4-7,8 (4H, m) .

La réduction de la méthyl-2 indanone-1 par $LiAlH_4$ conduit au méthyl-2 indanol-1 .

7 - METHODE GENERALE DE MARQUAGE DES CETONES EN POSITION α

Les cétones sont deutériées par échange en position α du groupe carbonyle .

Il faut noter que les échanges de la série de la cyclopentanone sont délicats à effectuer car cette série a la propriété de se dimériser aisément . Les deutériations au bout de trois recyclages conduisent à un marquage supérieur à 95 % .

— Mode opératoire

0,05 mole de cétone sont chauffées à reflux pendant 5 heures dans 10 ml d'une solution de K_2CO_3 10 % dans l'eau lourde . L'opération est répétée 3 fois . On obtient après les traitements habituels (extraction, évaporation, etc...) des cétones deutériées en position α .

8 - METHODE GENERALE DE SYNTHESE DES COMPOSES AYANT UN GROUPE C_6D_5

Les alcools et les cétones deutériés sur le noyau aromatique ont été préparés par réaction de l'aldéhyde correspondant avec le bromure de phényl magnésium (C_6D_5-Br, C.E.A. enrichissement isotopique 99,5 %) dans l'éther selon GRIGNARD (1) . Après les traitements habituels, l'alcool obtenu est oxydé par le réactif chlorochromate de pyridinium selon YU-SHIA CHENG et col. (8) pour donner la cétone correspondante .

9 - CYCLOHEXYLAMINE 2,2,6,6,d_4

Ce composé a été préparé selon les étapes suivantes :

— Cyclohexanone-2,2,6,6,d_4

3 g (0,03 mole) de cyclohexanone précédemment distillés conduisent après 3 échanges successifs, dans une solution de K_2CO_3 à 10 % dans l'eau lourde, à 2,5 g de cétone tétradeutériée en α (rendement : 89 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1745) ; ν_{C-D} (210, 2150, 2230) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 1,8-2,2 (8H, m) .

— Cyclohexyloxime-2,2,6,6,d_4

A une solution aqueuse de 2,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (NH_2OH, HCl) et 10 ml d'acétate de sodium à 50°C, on ajoute 2,5 g de cyclohexanone . Après une agitation forte du mélange pendant 5 minutes, les cristaux blancs formés sont séparés par filtration et recristallisation dans l'hexane . Ainsi on obtient 2,5 g d'oxime pure . m.p. = 90°C (rendement : 90 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : $\nu_{C=N}$ (1680) ; ν_{OH} (3560-3620) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 1,8-2,2 (6H, m) ; 8,9 (=N-OH) .

— Cyclohexylamine-2,2,6,6,d_4

Une solution de 2,5 g (0,02 mole) d'oxime précédente dans 50 ml d'éther anhydre est additionnée lentement à une suspension de 1 g de $LiAlH_4$ dans 50 ml d'éther anhydre . Le mélange réactionnel agité durant 1 h est porté à ébullition pendant 2 h ; on détruit le complexe et l'excès de réactif suivant la méthode habituelle . La purification du composé est obtenue par chromatographie sur colonne de silice en utilisant le mélange éluant : pentane/éther : 3/1 et donne 1,5 g de cyclohexamine-2,2,6,6,d_4 (rendement : 90 %) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{NH_2} (3400, 1640, 1560, 900, 650) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 1,7 (2H, s) .

10 - METHYL-2 CYCLOPENTYLAMINE-2,5,5,d_3

L'utilisation de la méthode précédente a permis de préparer ce composé à partir de la méthyl-2 cyclopentanone .

11 - METHYLCYCLOHEXYL-ETHER-2,2,6,6,d_4 (9)

La réduction de la cyclohexanone-2,2,6,6,d_4 par $LiAlH_4$ suivant la méthode

habituelle a conduit au cyclohexanol-2,2,6,6,d_4 . On ajoute 4 g (0,04 mole) de cyclohexanol obtenu à une suspension de 1,7 g (0,04 mole) d'hydrure de sodium (NaH) 58 % dans 100 ml d'éther anhydre . Après 24 h de reflux du mélange réactionnel, on ajoute 6 g (0,04 mole) d'iodure de méthyle dans 50 ml d'éther anhydre, le mélange est laissé à nouveau à reflux 24 h . Une fois refroidi, il est hydrolysé par 100 ml d'eau, la phase aqueuse est extraite 3 fois par 25 ml d'éther puis la phase éthérée est lavée par une solution de NaCl . Après filtration sur Na_2SO_4 et évaporation de l'éther, 3 g de méthylcyclohexyl-éther-2,2,6,6,d_4 sont récupérés. Ces derniers sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant le mélange éluant pentane/éther : 3/1) .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{C-O-C} (1150-1070) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 1,8-2,2 (6H, m) ; 3,44 (3H, s) ; 3,6-3,8 (1H, m) .

De la même façon le méthylcyclopentyl-éther-2,6,6,d_3 a été préparé .

12 - METHYL (d_3) CYCLOHEXYLETHER

0,3 g de sodium sont dissous dans 0,5 g de méthanol deutérié CD_3OD . A cette solution on ajoute lentement 2 g de bromure de cyclohexyl ; le mélange est porté à reflux pendant une nuit . Après refroidissement du mélange, on ajoute 50 ml d'eau, on extrait 3 fois par 50 ml d'éther, la phase organique est séchée sur Na_2SO_4 ; l'évaporation du solvant donne 1 g de trideutério-méthylcyclohexyl-éther .

I.R. (CCl_4) ν cm^{-1} : ν_{C-D} (2110, 2150, 2230) ; ν_{C-O-C} (1150, 1070) .

R.M.N. ^1H ($CDCl_3$) δ ppm : 1,8-2,2 (10H, m) ; 3,6-3,8 (1H, m) .

B I B L I O G R A P H I E

1 a) R. HAMELIN, Bull. Soc. Chim. France, 915 (1961)

b) M. S. KHARASCH, O. RENMUTH, "Grignard Reaction of non metalic substance prentice", Hall INC, New York (1954)

2 J. C. DALTON, N. J. TURRO, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 499 (1970)

3 P. J. WAGNER, P. A. KELSO, A. E. KEMPPAINEN, J. M. McGRATH, H. C. SCHOTT, R. G. ZEPP, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7506 (1972)

4 C. H. DEPUY, G. M. DAPPEN, K. L. EILERS, R. A. KLEIN, J. Org. Chem., 29, 2813 (1964)

5 J. P. DENHEZ, thèse d'Etat, Université PARIS VI (1982)

6 Organic Reactions, J. Wiley and sons, INC., 16, 13 (1968)

7 R. L. AUGUSTINE, "Catalytic Hydrogenation", M. Dekker, Inc. (1965)

8 Y. S. CHENG, Synthesis 223, march (1980)

9 G. W. KLEIN, V. F. SMITH Jr, J. org. Chem., 35, 52 (1970)

PUBLICATIONS

1 - H. E. AUDIER, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ

Isomérisation des ions alcools éthyléniques en phase gazeuse,

Tetrahedron Letters, vol. 23, 2443 (1982) .

2 - H. E. AUDIER, A. MILLIET et C. MOUSTAPHA

Mécanismes d'ouverture des ions indols et tétralols en spectrométrie de masse, Bull. Soc. Chim. Belge, vol. 91, 173 (1982) .

3 - H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ

Mécanismes d'isomérisation de l'ion $[C_6H_5CO\text{-}C_3H_7]^{+\bullet}$ en phase gazeuse,

Tetrahedron Letters, vol. 22, 2875 (1981) .

4 - Isomérisation et fragmentation de l'indanol-1 et de l'indanol-2,

Poster présenté à VIENNE au Congrès International sur la Spectrométrie de Masse (septembre 1982) .

5 - H. E. AUDIER, A. MILLIET et C. MOUSTAPHA

Isomérisation des composés cyclohexaniques,

travail soumis pour publication .

6 - H. E. AUDIER, A. MILLIET et C. MOUSTAPHA

Isomérisation de l'heptanone-2 en phase gazeuse,

travail soumis pour publication .

7 - Isomérisation de phényl-1 cyclohexanol en phase gazeuse,

Poster présenté au Congrès de Spectrométrie de masse à TOULOUSE (sept. 1981) .

8 - H. E. AUDIER et C. MOUSTAPHA

Barrières d'isomérisation des ions organiques en phase gazeuse : le cas des ions phényl-1 cétones et phényl-1 cyclanols,

Nouveau Journal de Chimie, vol. 6, 101 (1982) .

9 - H. E. AUDIER, G. BOUCHOUX, A. MILLIET, C. MOUSTAPHA et J. P. DENHEZ
Isomérisation en phase gazeuse des indanones protonés de basse énergie,
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 294 (3 mai 1982) .